ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 129

MIT 80 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1927

PRINTED IN GERMANY

Chem. Lib
Harv.

Inhalt von Band 129.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im September 1927.

Seite

Arne Ölander, Über die Kinetik der Oximbildung. (Mit 1 Figur im Text) 1

A. Smits, Allotropie und inneres Gleichgewicht. (Mit 7 Figuren im Text) 33

Alexander Bork, Über die Dissoziationskonstanten des α- und des β-Alanins und über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen beider Isomere 59

C. Tubandt, *Hermann Reinhold* und *W. Jost*, Über die Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen und ihr Verhältnis zu der in den reinen Salzen. 69

Erich Schröer, Untersuchungen über den kritischen Zustand. 1. Beitrag zur Kenntnis des kritischen Zustandes des Wassers und wässeriger Lösungen. (Mit 8 Figuren im Text) 79

E. Lange und *E. Schwartz*, Die Potentialkurve bei potentiometrischen Fällungstitrationen. (Mit 3 Figuren im Text) 111

J. W. Hodakoff, Bemerkung zur Arbeit: Über den Mechanismus der Titration mit adsorbierten Indikatoren 128

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Oktober 1927.

Nachruf Svante Arrhenius.

G. Baborovský, Über eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenhydratation. (Eine Modifikation der Methode von Remy.) (Mit 6 Figuren im Text) 129

P. Rehbinder, Grenzflächenaktivität (Adsorbierbarkeit) und Dielektrizitätskonstante. I. Abhängigkeit der Grenzflächenaktivität und der Adsorption an verschiedenen Trennungsflächen von der Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante der beiden die Grenzfläche bildenden Phasen und des adsorbierten Stoffes. (Mit 4 Figuren im Text) 161

W. Sementschenko, Über eine allgemeine Theorie der Absorptions- und Verteilungserscheinungen 176

A. v. Kiss und *Elisabeth Lederer*, Über die Neutralsalzwirkung bei der durch Eisenionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxydlösungen. (Mit 2 Figuren im Text) 186

Wolfgang Pauli und *Ernst Schmidt*, Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XXII. Physikalisch-chemische Untersuchungen am Aluminiumoxydsol. (Mit 6 Figuren im Text) 199

Heinrich Goldschmidt, *Erling Marum* und *Leif Thomas*, Die Leitfähigkeit einiger mittelstarken Säuren in Methylalkohol und ihre katalytische Wirkung. II. Mitteilung 223

Hans-Joachim Schumacher, Das Verhalten des Sauerstoffs bei der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor 241

M.F.M.

Seite

Josef Holluta und *Hans Werner*, Untersuchungen über Lösungs- und Verdünnungswärmen von Alkalisalzen in Elektrolytlösungen mit gleichem Kation. (Mit 3 Figuren im Text) 262

E. Lange und *A. Eichler*, Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äußersten Verdünnung bis zur Sättigung. III. Kaliumfluorid und Kaliumfluoriddihydrat. (Mit 3 Figuren im Text) 285

Bücherschau.

E. Clapeyron, Abhandlung über die bewegende Kraft der Wärme 301
A. Bontaric, Thermodynamique et Chimie. D'après la deuxième édition de l'ouvrage de Pierre Duhem 301
G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen 301
Handbuch der Physik. Bd. IX: Theorien der Wärme 302
Georg Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik. Zweiter Band 302
Eingegangene Bücher 304

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im November 1927.

H. Freundlich und *George V. Slottman*, Über den Einfluss der Kapillaraktivität bei der Kataphorese und der Koagulation. (Mit 3 Figuren im Text) 305

Franz Simon, Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. *Ruhemann, Martin*, Ein neuer Apparat zur schnellen Bestimmung von spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen. (Mit 4 Figuren im Text) 321

Franz Simon und *Cl. von Simson*, Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. *Ruhemann, Martin*, Die spezifischen Wärmen der Ammoniumhalogenide zwischen $-70°$ und Zimmertemperatur. (Mit 3 Figuren im Text) 339

Augusta Unmack, Über das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylionen in Mischungen von Methylalkohol und Wasser. I. Mitteilung. (Mit 5 Figuren im Text) 349

M. Straumanis, Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in strömender Schwefelsäure. (Mit 4 Figuren im Text) 370

P. Walden und *O. Werner*, Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. IV. Untersuchungen an Säuren, Basen und Salzen in Wasser. (Mit 5 Figuren im Text) 389

P. Walden und *O. Werner*, Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. V. Messungen an Saccharose, Harnstoff, Benzoesäure, Sulfanilsäure, Betain und Alanin in wässeriger Lösung. (Mit 7 Figuren im Text) 405

P. Walden, H. Ulich und *O. Werner*, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. VI. Eine Nachprüfung der apparativen Grundlagen unserer Messmethode. (Mit 4 Figuren im Text) 417

W. A. Plotnikow, Die Protonenisomerie 427

D. Vorländer und *Werner Selke*, Die einachsige Aufrichtung von festen weichen Kristallmassen und von kristallinen Flüssigkeiten. (Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel) 435

Bücherschau.

F. Kirchhof, Fortschritte der Kautschuktechnologie. Technische Fortschrittsberichte, Band 13 475
Carl Oppenheimer und Ludwig Pincussen, Tabulae Biologicae, Band 4, 829 Seiten . . . 475
Eingegangene Bücher 476

Über die Kinetik der Oximbildung.

Von

Arne Ölander.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 27.)

1. Einleitung.

Schon bald nach der Entdeckung des Acetoxims durch Victor Meyer und A. Janny[1]) fand letzterer, dass die Acetoximbildung

$$NH_3OH^+ + (CH_3)_2CO = (CH_3)_2CNOH + OH_3^+$$

sehr schnell verläuft[2]) und dass sie in saurer Lösung reversibel ist[3]). Quantitative Versuche über die Geschwindigkeit dieser Reaktion, teils auch über die Bildung anderer Ketoxime, wurden von mehreren Forschern angestellt, wie Prati[4]), Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze[5]), Francesconi und Milesi[6]), Stewart[7]), Landrien[8]), der auch die Wärmeentwicklung dieser Reaktion gemessen hat[9]), Petrenko-Kritschenko und Kantscheff[10]), ferner Acree und Johnson[11])[12]). Vor allem aber sind Barrett und Lapworth[13]) zu erwähnen, die die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit verschiedener Säure- und Alkalimengen gemessen haben; allerdings arbeiteten sie nicht bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration, weshalb ihre Resultate unmöglich zu deuten waren. — Weiter ist zu bemerken, dass Schöttle[14]) einige Bemerkungen über die Einwirkung von Säuren und Basen ge-

[1]) Ber. **15**, 1324 (1882).
[2]) A. Janny, Ber. **15**, 2778 (1882).
[3]) A. Janny, Ber. **16**, 170 (1883).
[4]) Gazetta Chimica italiana **24** II, 310 (1894); C. I, 24 (1895).
[5]) Ber. **34**, 1702 (1901).
[6]) Gazetta Chimica italiana **32**, I, 425; C. II, 259 (1902).
[7]) [illegible]. Chem. Soc. **87**, 410 (1905).
[8]) Compt. rend. **140**, 1392 (1905).
[9]) Landrien, Compt. rend. **140**, 868 (1905).
[10]) Ber. **39**, 1452 (1906).
[11]) Amer. Chem. Journ. **38**, 308 (1907).
[12]) Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 300 (1908).
[13]) Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).
[14]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1190 (1911); C. I, 74 (1912).

macht hat, und dass Clark und Alardyce[1]) finden, dass die Bildung einiger Ketoxime von kurzwelligem Licht gefördert wird, was jedoch nicht für das Acetoxim der Fall ist.

Die Reaktion ist für Ketonbestimmungen verwendet worden, indem überschüssiges Hydroxylamin titriert wird; die Methode leidet an dem Übelstande, dass durch die freigewordene Säure die Reaktion unvollständig verläuft[2])[3])[4]).

Auf Veranlassung von Prof. Dr. H. v. Euler habe ich die Oximreaktion nochmals in ihrer Abhängigkeit von der Azidität studiert. Früher sind in diesem Laboratorium mehrere Reaktionen von demselben Gesichtspunkt aus untersucht worden, wie z. B. die Hydrolyse von Carbon- und Sulfonsäureestern[5]), die Mutarotation[6]) und die Inversion[7]). Diese Reaktionen werden in sauren und alkalischen Lösungen beschleunigt, und die Annahme wurde von v. Euler schon im Jahre 1899 gemacht, dass Ionen des Katalysanden reaktionsvermittelnd auftreten. Diese Anschauung ist neuerdings von Brönsted[8]) kritisiert worden. Er stellt sich vor, dass — im Falle der Mutarotation — die Glukosemoleküle mit OH^- bzw. OH_3^+ einfach zusammenstösst und wenn der Energieinhalt der Moleküle gross genug war, wird der gebildete Komplex labil und reagiert. Als Stütze für diese Anschauung sieht er die mutarotierende Einwirkung der Acetat- und anderen Ionen an, die er mit Recht als völlig analog derjenigen von OH^- und OH_3^+ betrachtet. Er scheint aber zu meinen, dass nach der Eulerschen Auffassung auch in diesem Falle einfache Glukoseionen als reaktionsvermittelnd anzusehen wären. Dies ist natürlich nicht der Fall. Wenn der Katalysator OH^- oder OH_3^+ ist, ist es natürlich, die Katalysandionen (Substrationen) als reaktionsvermittelnde Moleküle anzusehen, und bisher war unsererseits nur von dieser Katalyse die Rede; für andere Katalysatoren, wie z. B. das Acetation, sind dementsprechend andere Verbindungen als reaktionsvermittelnd anzunehmen.

Wir stellen uns nun vor, dass wenn einem solchen reaktionsvermittelnden Molekül der Energieinhalt (quantenhaft) erhöht wird,

[1]) Trans. Proc. Roy. Soc. Canada **17**, Sekt. III, 167 (1923).
[2]) K. Hoepner, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel **34**, 453 (1917).
[3]) Bennett und Donovan, Analyst **47**, 146 (1922).
[4]) Marasco, Ind. Eng. Ch. **18**, 701 (1926).
[5]) K. G. Karlsson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **145**, 1 (1925).
[6]) Euler, Ölander und Rudberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **146**, 45 (1925); **152**, 113 (1926).
[7]) Euler und Ölander, Zeitschr. f. anorg. Chemie **156**, 143 (1926).
[8]) Om Syre- og Basekatalyse. Köbenhavn 1926.

etwaige Elektronen- und Protonenbahnen in eine labile Lage kommen, worauf die Reaktion erfolgt [reaktionsvermittelndes Molekül zweiter Ordnung[1][2]]. Wenn die Lebensdauer der reaktionsvermittelnden Moleküle erster Art sich sehr kurz ergibt, fällt der Unterschied zwischen Brönsteds und unserer Auffassung fort.

Prinzipiell halten wir es nicht wie Brönsted für unmöglich, zwischen den beiden Auffassungen zu unterscheiden; hierzu würde z. B. im Fall der Mutarotation eine Messung der Geschwindigkeit bei $p_H = 12 - 13$ ausreichen. (Allerdings ist eine solche im obigen Fall leider nicht praktisch ausführbar.) Denn nach unserer Theorie würde die Geschwindigkeit der Glukosationenkonzentration proportional sein, nach Brönsted nicht.

Einen Beweis gegen ihre Gültigkeit hat Brönsted nicht angeben können.

Brönsted hat das Wesentliche der Theorie missverstanden, wenn er sagt[3]), dass die Annahme gleicher Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysandanions und -kations „ein wesentlicher Zug" der Theorie wäre. Dies ist so wenig der Fall, als wir eben den Temperaturkoeffizienten des Verhältnisses dieser Geschwindigkeiten bei Glukose haben bestimmen können[2]). Wir nahmen nur an, sie seien von der gleichen Grössenordnung[4]) und setzten sie in den Rechnungen gleich, um die basische Dissoziationskonstante schätzen zu können[2]). Für Glukose und Äthylacetat wurden in der Tat Konstanten von derselben Grössenordnung gefunden [140 bzw. 400, wobei allerdings letztere Zahl sehr unsicher ist[2])].

Brönsteds Kritik über unsere graphische Darstellung der Mutarotationskonstanten[5]) ist nicht recht verständlich. Er schlägt vor, statt $\log k$ $\log (k - k_0)$ in der Figur aufzutragen, damit sie die Verhältnisse übersichtlicher darstellte, bemerkt aber dabei nicht, dass wir eben dieser Differenz eine Tabelle gewidmet haben, wodurch eine besondere Kurve für diesen Zweck unnötig war.

Die Oximbildung geht, wie erwähnt, sehr schnell von statten und es war deshalb notwendig, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die Reaktion ist nämlich bimolekular, dann lässt sich die Geschwindig-

[1]) Euler und Rudberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 243 (1924).
[2]) Euler und Ölander, Zeitschr. f. anorg. Chemie **152**, 113 (1926).
[3]) J. N. Brönsted, Om Syre- og Basekatalyse. Köbenhavn 1926, S. 33.
[4]) Euler und Rudberg, Zeitschr. f. Physik **16**, 54 (1923).
[5]) J. N. Brönsted, Om Syre- og Basekatalyse. Köbenhavn 1926, S. 36.

keit in dieser Weise erniedrigen. Da Acetonbestimmungen nicht sehr schnell ausführbar sind, wurde, wie in den früheren Untersuchungen, die Reaktion durch Hydroxylaminbestimmungen verfolgt. Es erwies sich dann als notwendig, eine nähere Untersuchung über dazu geeignete Methoden auszuführen.

2. Über Hydroxylaminbestimmung.

W. Meyeringh scheint der erste zu sein, der quantitative Methoden zur Hydroxylaminbestimmung veröffentlichte[1]). Dabei liess er oxydierende Stoffe auf Hydroxylamin einwirken. $KMnO_4$ und CrO_3 erwiesen sich als unbrauchbar, denn der Verbrauch war nicht konstant; dagegen gab er drei andere Methoden als brauchbar an, nämlich Oxydation mit Jod, Ferrisulfat und Fehlingsche Lösung.

I. Die Oxydation mit Jod wurde in schwach alkalischer Lösung ausgeführt — bei Gegenwart von MgO oder Na_2HPO_4 — denn in saurer Lösung fand die Oxydation nicht statt. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Lösung während der Reaktion durch den gebildeten HJ saurer wird. Meyeringh setzte einen geringen Überschuss von Jod zu und titrierte mit Thiosulfat zurück. Seine Versuchsziffern zeigen, dass 1 mol. NH_2OH 1·95 — 2·12 (also ziemlich genau 2) Atome Jod verbrauchte. Er stellte dann die Formel auf:

$$2\,NH_2OH + 2\,J_2 = N_2O + H_2O + 4\,HJ$$

und zeigte durch Analyse, dass das gebildete Gas N_2O war.

Diese Methode wurde von Divers und Kawakita[2]) ohne weitere Prüfung zur Bestimmung von Hydroxylamin aus Knallquecksilber verwendet. Dann wurde die Methode von Tamemasa Haga[3]) nachgeprüft. Er fand bei hohen NH_2OH-Konzentrationen zu niedrigen, bei kleinen zu hohen Jodverbrauch. Zusatz von Salzen erhöhte den Jodverbrauch. Haga vermutete, die Erhöhung über 2 Atome beruhe auf tatsächlich erwiesener Nitritbildung. Er titrierte direkt mit Jod, verwendete also kein Thiosulfat.

M. Adams[4]) erhielt bessere Resultate mit dieser Methode als mit den übrigen zu dieser Zeit bekannten Methoden. Auch war Na_2HPO_4 besser als $NaHCO_3$. — Dann folgen einige Forscher, die die Methode zu demselben Zweck wie ich verwendet haben, nämlich zur Messung

[1]) W. Meyeringh, Ber. **10**, 1940 (1877).
[2]) Journ. Chem. Soc. **45**, 13 (1884).
[3]) Journ. Chem. Soc. **51**, 794 1887).
[4]) Amer. Chem. Journ. **28**, 198 (1902).

der Oximbildung[1] [2] [3] [4] [5]). Das Oxim wird nämlich nicht vom Jod angegriffen. Acree und Johnson sagen[3]), „the method is poor". Bei ihrer Nachprüfung der Methode scheint die zu bestimmende NH_2OH-Menge konstant gewesen zu sein. Auch ist die verwendete Phosphatmenge relativ klein. Barrett und Lapworth[5]) titrieren bei Gegenwart von *Na*-Acetat anstatt Phosphats.

Langhans[6]) titriert Hydroxylamin aus Knallquecksilber mit Jod bei Gegenwart von $MgCO_3$. Die Methode wird brauchbar gefunden, der Jodverbrauch ist aber nur die Hälfte von dem Meyeringhs. Ein Versuch mit Zusatz von Überschuss an Jod und Rücktitrieren mit As_2O_3 war misslungen.

Bray, Simpson und MacKenzie[7]) finden als Fehlerquellen 1. unvollständige Reaktion, 2. Nitritbildung, 3. Absorption von Luftsauerstoff. Bei genügender Menge von Phosphat wird 1. unschädlich gemacht. Die zwei anderen Einflüsse wirken einander entgegen. Nur bei einem besonders ausgearbeiteten empirischen Verfahren erhielten sie richtige Resultate. Siehe auch: [8]).

II. Meyeringhs zweite Methode ist Oxydation mit Ferrisulfat bei 80° bis 90°, wonach das gebildete Ferro-Eisen mit $KMnO_4$ titriert wird. Auch diese Reaktion gibt N_2O. Raschig weist auf die Notwendigkeit hin[9]), grossen Überschuss an Ferrisulfat zuzusetzen, sonst bildet sich NO. — Leuba[10]) ratet von dieser Methode ab, da er schlechte Resultate erhält und weist auf I und III hin.

Weiter ist die Methode von Knorre und Arndt[11]) studiert samt von den in den Anmerkungen[12] [13] [14] [6]) zitierten Verfassern. Bray, Simpson und MacKenzie[7]) finden diese Methode sehr gut und kriti-

---

[1]) A. W. Stewart, Journ. Chem. Soc. **87**, 410 (1905).
[2]) Petrenko-Kritschenko und Kantscheff, Ber. **39**, 1452 (1906).
[3]) Acree und Johnson, Amer. Chem. Journ. **38**, 308 (1907).
[4]) Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 300 (1908).
[5]) Barrett und Lapworth, Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **57**, 416 (1918).
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1363 (1919).
[8]) Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig-Berlin 1924.
[9]) Raschig, Ann. **241**, 190 (1887).
[10]) Ann. chim. anal. appl. **9**, 246 (1904).
[11]) Ber. **33**, 30 (1900).
[12]) Ebler und Schott, Journ. f. prakt. Chemie (2) **78**, 320 (1908).
[13]) Rupp und Mäder, Arch. d. Pharm. **251**, 295 (1913).
[14]) Sonner und Templin, Ber. **47**, 1226 (1914).

sieren Leuba. Über die Reaktion siehe auch die neueren Untersuchungen von Kurtenacker und Mitarbeiter[1] [2].

III. Die dritte Methode ist Einwirkung auf die Fehlingsche Lösung. Meyeringh tropfte die Hydroxylaminlösung in kochende Fehlingsche bis die blaue Farbe verschwunden war. Auch hier entstand N_2O. Siehe auch [3]. Jones und Carpenter[4] lösen das Cu_2O in Ferrisulfat auf und titrieren mit $KMnO_4$. Sie finden, dass Oxime nicht reagieren. Weiter siehe [5].

IV. Wurster[6] zeigt, dass H_2O_2 in saurer Lösung das Hydroxylamin zu Salpetersäure oxydiert, was für eine quantitative Methode verwendbar sein soll[5].

V. J. A. Müller[7] zeigt, dass freies Hydroxylamin Phenolphthalein nicht rötet, weshalb man dessen Salze mit kohlensäurefreier Natronlauge titrieren kann. Ist neben dem Salz noch freie Säure anwesend, so wird man zuerst mit Methylorange titrieren. Freies Hydroxylamin wird mit HCl und Methylorange titriert[8]. In der Weise ist Oximbildung bestimmt worden in folgenden Arbeiten: [9] [10] [11] [12].

VI. Thum[13] oxydiert mit überschüssigem $KMnO_4$ in alkalischer Lösung und titriert zurück mit As_2O_3. Siehe auch: [14] [15] [3]. Kurtenacker und Neusser[16] finden diese Reaktion als Analysenmethode untauglich; es bildet sich sowohl $HONO$ wie N_2O.

L. J. Simon[17] oxydiert mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Natriumoxalat in berechneter Menge. Um diese Menge zu bestimmen, muss ein besonderer Vorversuch gemacht werden. Überhaupt scheint diese

---

[1] Kurtenacker und Wengefeld, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 301 (1924).
[2] Kurtenacker und Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **160**, 333 (1927).
[3] Knorre und Arndt, Ber. **33**, 30 (1900).
[4] Proc. Cambr. Phil. Soc. 12 III, 218; C. II, 1392 (1903).
[5] Langhans, Zeitschr. f. analyt. Chemie **57**, 416 (1918).
[6] Ber. **20**, 2631 (1887).
[7] Bull. Soc. Chim. Paris **3**, 605; Zeitschr. f. analyt. Chemie **30**, 630 (1891).
[8] Lobry de Bruyn, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **11**, 18 (1892).
[9] Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze, Ber. **34**, 1702 (1901).
[10] K. Hoepner, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel **34**, 453 (1917).
[11] Bennett und Donovan, Analyst **47**, 146 (1922).
[12] Marasco, Ind. Eng. Ch. **18**, 701 (1926).
[13] Monatsh. f. Chemie **14**, 294 (1894).
[14] Raschig, Ann. **241**, 190 (1887).
[15] Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig-Berlin 1924.
[16] Zeitschr. f. anorg. Chemie **130**, 199 (1923).
[17] Compt. rend. **135**, 1339 (1903); **140**, 724 (1905).

Methode unsicher zu sein. Simon behauptet, es würde exakt $N_2O + 3N_2$ gebildet werden, was etwas unwahrscheinlich ist.

VII. Hoffmann und Küspert[1]) zeigen, dass Vanadinsulfat bei 60° zu N_2 oxydiert; das gebildete V_2O_4 wird mit $KMnO_4$ titriert, auch wurde das entwickelte N_2 gemessen. Knorre und Arndt[2]) finden aber dazu beträchtliche und variierende Mengen N_2O. Vgl. [3]) [4]) [5]) [6]).

VIII. Stähler[7]) reduziert mit $TiCl_3$ zu NH_3. Überschüssiges $TiCl_3$ wird mit $KMnO_4$ titriert. Die Arbeit muss in CO_2-Atmosphäre stattfinden. Später hat er die Methode derart modifiziert[8]), dass das gebildete Ammoniak in eine gemessene Säuremenge überdestilliert wird, wodurch die CO_2-Atmosphäre überflüssig wird. Diese Methode eignet sich auch für solche organischen Verbindungen, die destillierbare und titrierbare Amine geben, wie z. B. Oxime, Nitro- und andere Verbindungen.

Bray, Simpson und MacKenzie[9]) finden diese Methode gut.

IX. Rupp und Mäder[10]) finden Meyeringhs Methode unbrauchbar und oxydieren das Hydroxylamin zu Salpetersäure mit Br oder alkalifreiem $HOBr$. Der Überschuss wird jodometrisch titriert.

Schliesslich sei erwähnt, dass $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung zwar für Hydrazin-, nicht aber für Hydroxylaminbestimmung verwendbar ist[11]).

Es gibt also recht viele Analysenmethoden für das Hydroxylamin, die aber teilweise unzuverlässig sind. Auch sind nicht alle für meinen Zweck verwendbar, namentlich diejenigen nicht, die bei erhöhter Temperatur arbeiten, vor allem die sonst zuverlässige Ferrimethode. Die Titanmethode ist wohl auch kaum zu verwenden, da sowohl Hydroxylamin als Oxim reduziert werden und zwar beide zu Aminen. Einfache azidimetrische Titrierung ist nicht verwendbar, da die kinetischen Versuche bei Gegenwart von viel Puffer ausgeführt werden müssten.

---

1) Ber. **31**, 64 (1898).
2) Ber. **33**, 30 (1900).
3) Langhans, Zeitschr. f. analyt. Chemie **57**, 416 (1918).
4) Kurtenacker und Neusser, Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 310 (1923).
5) Kurtenacker und Wengefeld, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 301 (1924).
6) Kurtenacker und Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **160**, 333 (1927).
7) Ber. **37**, 4732 (1904).
8) Ber. **42**, 2695 (1909).
9) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1363 (1919).
10) Arch. d. Pharm. **251**, 295 (1913).
11) Ray und Sen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 380 (1912).

Die empirische Methode Brays erfordert zu viel Zeit im Verhältnis zu den Oximbildungszeiten. Es müsste dann das einfache Titrieren mit Jod näher untersucht werden, da dies doch eine einfache und bequeme Methode darstellte.

Es stellte sich sogleich heraus, dass wenn 0·3 mg/Moleküle NH_2OH in 100 cm³ Phosphatlösung mit 1 mg/Atom Jod versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert wurde, so verbrauchte jedes Mol NH_2OH etwa 2·5 Atome Jod. Wurde dagegen erst Jod, dann Phosphat zugesetzt, so genügten 2·1 J zur Oxydation. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Verfasser. Borat-, Bikarbonat- und Azetatlösungen zeigten auch diesen hohen Jodverbrauch. Wenn im Anfang saures Phosphat zugegen war, das alkalisiert wurde, so setzte der Jodverbrauch ein, wenn p_H sich dem Wert 6 näherte. Dann wurden verschiedene Phosphatpuffer mit p_H zwischen 7 und 8 geprüft; der Jodverbrauch stieg schwach mit p_H. Er stieg auch mit steigender Phosphatkonzentration.

Ich wählte einen Puffer aus 0·1 molarem Phosphat von $p_H = 7·5$. Bei Gegenwart von 0·3 mg/Moleküle NH_2OH in 100 cm³ beträgt p_H nach der Oxydation noch 7·1. Dieser Puffer wurde mit Wasser verdünnt, um den Einfluss der Pufferkonzentration zu erfahren. So verbrauchte dieselbe Menge NH_3OHCl folgende Volumina 0·1 norm. Jod:

Pufferkonzentration	0·03	0·05	0·1 molekularnormal
Jod	7·12	7·37	7·78 cm³.

Die Temperatur zeigte auch einen Einfluss auf den Jodverbrauch. Letzterer stieg um 2%, wenn die Temperatur von 16° bis 25° erhöht wurde. (Diese Vorversuche sind bei 16° ausgeführt worden.) Dagegen hatten Salze, wie KCl und Na_2SO_4, einen nur geringen Einfluss.

Beim Stehen wurde das Jod regeneriert:

Zeit zwischen J und $Na_2S_2O_3$:	20 Sek.	2 Min.	5 Min.
Jodverbrauch:	7·74	7·71	7·68 cm³.

Der HJ wird offenbar vom Nitrit oxydiert.

Der Jodverbrauch scheint vom Überschuss unabhängig zu sein. Wenn 5 cm³ J zugesetzt wurden verschwanden 2·75 cm³, wenn 10 cm³ 2·76, was merklich gleich ist. Vgl. weiter unten.

Ich setzte dann immer 5 cm³ J hinzu und titrierte gleich nach dem Umschwenken des Erlenmeyers. Die Einwirkungszeit des Jods betrug dann etwa 20 Sekunden.

Vor allem beruht aber der Jodverbrauch pro Mol NH_2OH auf der Konzentration des letzteren.

Folgende Versuche wurden angestellt:

Jodverbrauch in Kubikzentimeter.

Kubikzentimeter 0·1 Mol Phosphatlösung	NH_3OHCl-Menge in mg/Moleküle		
	0·3	0·2	0·1
100	7·76	5·35	2·89
	2·59	*2·68*	*2·89*
200	8·32	5·78	
	2·77	*2·89*	
300	8·67		
	2·89		

Die kursiven Ziffern zeigen die mit 1 Mol NH_2OH äquivalente Jodmenge.

Dieses Äquivalent ist somit lediglich eine Funktion der Hydroxylaminkonzentration. Die drei Versuche mit Konzentrationen = 0·001 geben alle dasselbe Äquivalent, das zusammen mit den drei übrigen Werten auf einer glatten Kurve liegt.

Bei langsamer Titrierung mit Jod (ohne Rücktitrierung) erhielt ich für 0·3 mg/Mol das Äquivalent 2·40 [vgl.[1])]. Auch die Braysche Methode gibt bei diesen verdünnten Lösungen zu hohe Resultate: ich fand das Äquivalent 2·64 statt 2.

Es hatte sich also gezeigt, dass mit dieser Methode reproduzierbare Werte zu erhalten waren; nur war es nötig, den Zusammenhang zwischen Hydroxylaminmenge und Jodverbrauch zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene NH_3OHCl-Mengen titriert. Das NH_2OH ist in 10^{-6} g/Mol, das Jod in Kubikzentimetern 0·0976 norm. Lösung ausgedrückt. Die Temperatur betrug 19°.

NH_2OH	Jod		Äquivalent	NH_2OH	Jod		Äquivalent
6	0·20	0·20	3·33	30	0·99	1·005	3·32
12	0·41	0·415	3·44	60	1·87	1·87	3·12
18	0·64	0·63	3·53	90	2·77	2·76	3·07
24	0·80	0·81	3·36	120	3·60	3·59	2·99
30	1·00	0·99	3·32	150	4·37	4·385	2·92

Merkwürdigerweise erreicht das Äquivalent bei NH_2OH = etwa 16 ein Maximum von etwa 3·55, um bei unendlicher Verdünnung etwa 3·26 zu betragen.

Bei Zusatz von 5 cm³ 0·005 norm. Jodlösung und Titrieren mit 0·005 norm. Thiosulfat ergab sich für $NH_2OH = 2·5$ das Äquivalent 3·28 und für 5·0 3·31. In diesen verdünnten Lösungen ist allerdings

[1]) T. Haga, Journ. Chem. Soc. **51**, 794 (1887).

der Endpunkt der Titrierung schwer zu erkennen. Jedenfalls ist der Verbrauch an Jod vom Überschuss unabhängig.

Obige Äquivalente wurden graphisch ausgeglichen. Hierbei zeigte es sich, dass die Kurve für $NH_2OH > 50$ wenig gekrümmt war. Wurde sie ausgezogen, so traf sie die Ordinatenachse bei 3·27, oder gerade beim tatsächlichen Äquivalent für Null.

Diese Zahlen sind noch mit 0·0976 zu multiplizieren, worauf untenstehende Tabelle erhalten wird.

Die jodometrische Hydroxylaminbestimmung soll demnach folgendermassen ausgeführt werden:

Arbeitsvorschrift.

Das zu bestimmende Hydroxylamin befinde sich in einem 300 cm³ Erlenmeyerkolben, in 100 cm³ einer 0·1 molaren Phosphatlösung, deren $p_H = 7{\cdot}5$ sei (Temperatur 19°). Dann werden 5 cm³ 0·1 norm. Jodlösung hineinpipettiert, der Kolben wird umgeschwenkt und es wird sofort mit 0·1 norm. Thiosulfat aus einer Mikrobürette zurücktitriert. Wenn die Substanzmengen in 10^{-6} Grammol ausgedrückt werden, so sind mit der hundertfachen Anzahl Kubikzentimeter Jod in der untenstehenden Tabelle die Hydroxylaminwerte aufzusuchen.

Tabelle für Hydroxylaminbestimmung (19°).

HN_2OH	Jod	Differenz	Äquivalent	NH_2OH	Jod	Differenz	Äquivalent
0	0		(3·18)	80	241		3·01
		16				28	
5	16		3·23	90	269		2·99
		17·5				27	
10	33·5		3·34	100	296		2·96
		18·5				28	
15	52		(3·45)	110	324		2·94
		16				26	
20	68		3·40	120	350		2·92
		29				27	
30	97		3·22	130	377		2·90
		29				25	
40	126		3·14	140	402		2·87
		29				26	
50	155		3·09	150	428		2·85
		29				26	
60	184		3·06	160	454		2·83
		28				24	
70	212		3·04	170	478		2·81
		29					

(Die Tabelle geht somit nur bis $33 \cdot 0{\cdot}17 = 5{\cdot}5$ mg NH_2OH, kann aber mindestens doppelt verlängert werden.)

Ammoniumsalze verbrauchen etwas Jod. — Bei Gegenwart von Fremdstoffen ist es möglich, dass obige Tabelle nicht gilt. Dann ist es notwendig, unter den betreffenden Versuchsbedingungen Bestimmungen von vielen verschiedenen bekannten NH_2OH-Mengen auszuführen.

Nun wurde konstatiert, dass 500 μg/Mol Aceton kein Jod verbrauchten. Acetoxim verbrauchte nur sehr wenig Jod, was unten

näher besprochen wird. Wenn aber sowohl Hydroxylamin als Aceton zugegen waren, wurde der Jodverbrauch zu klein gefunden, auch wenn die Oximbildung berücksichtigt wird.

Versuche:

148 μg/Mol HN_2OH verbrauchten Kubikzentimeter Jod .	4·34	4·33
Dasselbe + 500 μg/Mol Aceton, Jod unmittelbar zugesetzt und sofort titriert	4·29	4·27
nach 2 Minuten titriert	4·23	
Kolben zuerst mit CO_2 gefüllt	4·33	4·34
nach 2 Minuten titriert	4·34	

Der Luftsauerstoff scheint somit auf den gebildeten HJ übertragen zu werden, weshalb die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen ist. Es mag dahingestellt bleiben, was für eine Verbindung sauerstoffübertragend wirkt; jedenfalls liegen hier Anzeichen vor für das Auftreten einer anderen Verbindung als Hydroxylamin, Aceton und Acetoxim.

3. Verwendete Präparate.

Das verwendete Hydroxylaminhydrochlorid war von Kahlbaum bezogen. Die etwas feuchten Kristalle wurden im Exsikkator getrocknet.

Das Aceton war Kahlbaums „aus der Bisulfitverbindung".

Aus diesen zwei Präparaten wurde das Acetoxim folgendermassen hergestellt:

Eine Lösung von 27 g NH_3OHCl in 30 cm³ Wasser wurde mit 31 cm³ Aceton versetzt, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach starker Kühlung wurde die Mischung mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 16 g $NaOH$ in 20 cm³ Wasser nach und nach unter Umrühren und ständigem Kühlen versetzt. Zuletzt fiel das Acetoxim aus. Nach einigem Stehen wurde die gekühlte Mischung abgesaugt. Das abgepresste Oxim wog 23 g. Es wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen über Schwefelsäure zeigte das Präparat den Smp. 58°.

Da das Oxim etwas Jod verbrauchte, was zunächst durch Verunreinigung mit Hydroxylamin verursacht angenommen wurde, suchte ich das Oxim durch Ausschütteln mit Äther zu reinigen. In diesem Lösungsmittel sind nämlich das Hydroxylamin und dessen Hydrochlorid schwer löslich, das Oxim aber leicht. Als nun die wässerige Lösung des Oxims mit Äther ausgeschüttelt wurde und das durch Abdunstung gewonnene Oxim in Wasser gelöst wurde, verbrauchte auch diese Lösung Jod wie das Ausgangsmaterial. — Die Verunreinigung ist nicht

NH_2OH. Vgl. weiter unten. Die kinetischen Versuche wurden mit dem aus Wasser gewonnenen und aus Wasser zweimal umkristallisierten Oxim ausgeführt.

4. Die Dissoziationskonstante des Hydroxylamins.

Diese Konstante scheint früher nicht bestimmt worden zu sein. In der Literatur finden sich nur einige Hydrolysenbestimmungen[1] [2] vom Anfang des Jahrhunderts, welche die Grössenordnung 10^{-8} angaben. Als ich dann Lösungen von NH_3OHCl und $NaOH$ vermischte, sollten sich Lösungen von p_H etwa 6 ergeben. Als die Lösung elektrometrisch mit H_2-Elektrode gemessen wurde, ergab sich ein wohldefiniertes Potential, das aber $p_H = 0{\cdot}8$ entsprach. Wenn die Lösung dann gegen Phosphat ausgetauscht wurde, ergab sich wieder ein richtiger Wert. Die Chinhydronelektrode war natürlich nicht verwendbar, da das freie NH_2OH schnell unter Gasentwicklung reagierte. Dann wurde die Bestimmung kolorimetrisch mit Hilfe eines Hämoglobinometers nach Bürker vorgenommen. In diesem Instrument wird die Färbung einer variablen Schichtdicke mit der einer konstanten verglichen, und zum Ausschalten derartiger Absorptions- und Reflexionsverluste, die nicht von dem zu untersuchenden Farbstoff herrühren, werden noch eine konstante und eine variable Schicht von Lösung ohne Farbstoff eingeschaltet. Diese vier Schichten sind paarweise gleich. Die konstante Schichtdicke betrug 10 mm, die variable wurde am Instrument abgelesen.

Als Indikator kamen *p*-Nitrophenol und Bromkresolpurpur in Frage. *p*-Nitrophenol war aber wegen seiner schwachen Färbung schwer zu messen, auch wenn zum Erhöhen des Kontrastes durch ein Blaufilter beobachtet wurde. Also wurde Bromkresolpurpur gewählt. Die Messung erfolgte dann durch ein Filter, dessen durchgelassenes Licht nur von der einen Form des Indikators absorbiert wurde. Als solches wurde ein grasgrünes Filter vom optischen Schwerpunkt 5500 ÅE verwendet [vgl. [3]].

Die Vergleichslösung war 10 cm³ 0·1 mol. 2·5-Phosphat + 0·5 cm³ einer Bromkresolpurpurlösung unbekannten Gehalts, vermutlich 0·02 %. Ihre Schichtdicke betrug, wie gesagt, 10 mm. Das Instrument wurde mit Phosphatlösungen „geeicht". Von diesen wurden 3 cm³ mit 0·3 cm³ Indikator versetzt und gemessen. Die Phosphatlösungen wurden auch elektrometrisch gemessen. Temperatur 20°. Das Phosphat wird durch die Anzahl Metallatome pro PO_4 beschrieben: $Na_xH_{3-x}PO_4$.

---

[1] Winkelblech, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 574 und 580 (1901).
[2] Veley, Journ. Chem. Soc. **93**, 659 (1908).
[3] v. Euler, Ölander, Rudberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **146**, 48 (1925).

Phosphat	p_H	Schichtdicke	p_H	Schichtdicke
1·5	6·81	7·4	6·81	7·3
1·4	6·58	8·3	6·56	8·25
1·3	6·39	8·9	6·44	8·6
1·2	6·18	10·2	6·16	10·2
1·15	6·00	11·9	5·99	12·5
1·1	5·81	15·3	5·84	15·25

Diese Schichtdicken wurden graphisch ausgeglichen. Aus der Kurve wurde entnommen, dass die Hälfte des Farbstoffs bei $p_H = 6{\cdot}13$ ionisiert war.

Dann wurde x cm³ 0·3155 norm. *NaOH* mit $3 - x$ cm³ 0·300 norm. *NH³OHCl* vermischt, 0·3 cm³ Bromkresolpurpur zugesetzt und diese Mischung im Kolorimeter gemessen. Aus den Schichtdicken wurden die p_H mittels obengenannter Kurve erhalten.

Es gilt: $K_b : K_w = \frac{hy^+}{hy \cdot h^+}$.

Das Hydroxylamin reagierte nicht mit dem Farbstoff, denn die Einstellung des Kolorimeters verblieb über der Nacht unverändert.

14 Versuche ergaben:

cm³ *NaOH*	*NH_3OHCl*	Dicke	p_H	$10^{-6} K_b : K_w$
1·00	2·00	10·7	6·11	1·16
1·10	1·90	9·55	6·27	1·20
0·90	2·10	11·7	6·025	1·27
0·80	2·20	13·0	5·94	1·41
1·00	2·00	10·2	6·17	1·33
1·10	1·90	9·55	6·27	1·20
1·20	1·80	8·5	6·49	1·31
1·15	1·85	9·1	6·35	1·19
1·05	1·95	10·1	6·18	1·16
0·96	2·04	11·2	6·07	1·20
0·86	2·14	12·2	5·99	1·34
0·90	2·10	11·7	6·025	1·20
0·94	2·06	11·2	6·07	1·20
1·00	2·00	10·6	6·12	1·19

Als Mittel ergibt sich: $K_b : K_w = 1{\cdot}24 \cdot 10^6 = 10^{6{\cdot}094}$.
Setzen wir dann $K_w = 10^{-14{\cdot}065}$, wird

$$K_b = 1{\cdot}07 \cdot 10^{-8} \quad (20°).$$

5. Kinetische Versuche.

Weil die Oximbildung bimolekular verläuft, kann man durch Verdünnung ihre grosse Geschwindigkeit auf einen mässigen Betrag herabsetzen. Die Konzentration wurde zu 0·003 gewählt. Weiter

war es notwendig, Puffer zu verwenden, um die Wasserstoffionenkonzentration konstant zu halten. Diese hatten auch den Zweck, die elektrometrische p_H-Bestimmung zu ermöglichen. Deren Konzentration wurde zu 0·1 mol. Phosphat gewählt. In diesen Lösungen war p_H leicht mit der Wasserstoffelektrode zu messen; wenn ein Versuch mit 0·02 mol. Puffer gemacht wurde, stellte sich das Potential unsicher ein. Ohne Puffer ist p_H in Gegenwart von freiem Hydroxylamin überhaupt nicht zu messen (vgl. oben). Die Versuche von Barrett und Lapworth[1]) zeigen, dass durch das Phosphat wenigstens der Hauptsache nach keine Störung eintritt. Die Phosphatpuffer wurden aus Phosphorsäure, primärem und sekundärem Phosphat nach Sörensen (alle Kahlbaum) und Natriumhydroxyd hergestellt. Nur für zwei Versuche wurde noch Schwefelsäure hinzugesetzt. Die Lösungen werden unten durch die Anzahl *Na*- und *K*-Atome pro PO_4 beschrieben. Phosphat 1·85 bedeutet also 85% sekundäres und 15% primäres Phosphat.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: 500 cm³ Puffer wurden in einen Erlenmeyerkolben gebracht, der in einen Wasserthermostaten von 20·0° eingehängt war. Nach Kontrolle des p_H wurden entweder 5 cm³ 0·3 norm. NH_3OHCl + 5 cm³ 0·3 norm. Aceton oder 5 cm³ 0·3 norm. Acetoxim zugesetzt. (Die Stabilität des Hydrochlorids kann ich völlig bestätigen, die Vorratslösung verblieb monatelang unverändert.) Dann wurden 50 cm³ Lösung herausgenommen und in einen 300 cm³ Erlenmeyer, in welchen Kohlendioxyd eingeleitet wurde, pipettiert. Zur angegebenen Zeit wurden 50 cm³ eines Zusatzphosphates eingegossen, damit p_H der ganzen Lösung 7·5 betrüge. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wird unten mit *R* bezeichnet, die des Zusatzphosphates mit *Z*. Nach Umschwenken des Kolbens wurden 5 cm³ Jod hineinpipettiert, nochmals umgeschwenkt und mit Thiosulfat sofort zurücktitriert.

Die Zimmertemperatur betrug während der kinetischen Versuche 17° bis 19°, die Temperatur der zu titrierenden Lösung also 18·5° bis 19·5°, während die Tabelle (S. 10) für 19° gilt.

Nach 8 Titrierungen wurde p_H bestimmt und ist in den Tabellen angegeben. Dann wurde der Kolben stehengelassen und am folgenden Tag noch eine Titrierung gemacht.

Einige Versuche sind mit einer grösseren, in der Tabelle angegebenen Menge Oxim ausgeführt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).

Zunächst seien einige Versuche (1 bis 7) über die Stabilität des Hydroxylamins mitgeteilt. Sie wurden wie die anderen Versuche ausgeführt, nur wurde das Aceton und die Kohlensäure ausgelassen. Dann folgen Oximbildungsversuche (8 bis 23), danach Oximspaltungsversuche (24 bis 31) und zuletzt einige Gleichgewichte in neutraler Lösung (31 bis 33).

Über die Genauigkeit der Versuche ist zu sagen, dass den Dezimalen der Hydroxylaminangaben kein Wert beizulegen ist.

Versuch 1.

$R = 2{\cdot}50$, $Z = 1{\cdot}20$, $p_H = 11{\cdot}62$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·13	140·4
4·5	4·01	135·8
7·5	3·97	134·2
14·5	3·84	129·3
25	3·72	124·8
34	3·67	123·0
46	3·55	118·5
55	3·31	109·6

Versuch 2.

$R = 2{\cdot}10$, $Z = 1{\cdot}60$, $p_H = 10{\cdot}55$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·35	148·5
4	4·06	137·7
7	4·01	135·8
10	3·90	131·5
12·5	3·87	130·4
15·5	3·81	128·1
18·5	3·77	126·7
23	3·65	122·2

Versuch 3.

$R = 2{\cdot}01$, $Z = 1{\cdot}69$, $p_H = 8{\cdot}82$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·32	147·4
6	4·15	141·1
10	3·99	135·0
14	3·89	131·1
18·5	3·80	127·8
22	3·73	125·2
25	3·67	123·0
28	3·67	123·0

Versuch 4.

$R = 1{\cdot}85$, $Z = 1{\cdot}85$, $p_H = 7{\cdot}44$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·35	148·5
3·5	4·31	147·0
8	4·22	143·7
12·5	4·18	142·2
17	4·11	139·6
21	4·07	138·1
26	4·01	135·8
30·5	3·97	134·2

Versuch 5.

$R = 1{\cdot}15$, $Z = 2{\cdot}55$, $p_H = 6{\cdot}01$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·35	148·5
6	4·36	148·9
15	4·35	148·5
151	4·18	142·2
192	4·11	139·2

Versuch 6.

$R = 1{\cdot}00$, $Z = 2{\cdot}70$, $p_H = {\cdot}51{\cdot}4$

Min.	Jod	NH_2OH
1	4·33	147·8
3	4·35	148·5
24	4·33	147·8
52	4·33	147·8

Versuch 7. $R = 0$, $Z = 3.70$, $p_H = 1.48$.

Min.	Jod	NH_2OH	Min.	Jod	NH_2OH
1	4.34	148.9	26.5	4.28	145.9
6	4.29	146.3	31.5	4.29	146.3
10	4.26	145.2	50	4.29	146.3
17	4.29	146.3			

Versuch 8. $R = 2.50$, $Z = 1.20$, $p_H = 11.41$.

Min.	Jod	NH_2OH	Min.	Jod	NH_2OH
1	3.97	134.2	12	2.72	88.6
3.5	3.55	118.5	15	2.50	81.0
6.5	3.18	105.0	18	2.32	74.8
9	2.97	98.2	20.5	2.12	68.0

Versuch 9.
$R = 2.10$, $Z = 1.60$, $p_H = 10.49$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4.19	142.6
3.5	3.91	131.9
6	3.75	125.9
9.5	3.66	122.6
12.5	3.54	118.1
15.5	3.47	115.6
19	3.39	112.6
22	3.28	108.6

Versuch 10.
$R = 2.01$, $Z = 1.69$, $p_H = 9.00$.

Min.	Jod	NH_2OH
1	4.36	148.9
4	4.13	140.4
8.5	3.95	133.5
12	3.81	128.2
16.5	3.67	123.0
20	3.52	117.4
25	3.36	111.5
28.5	3.27	108.6

Auch hier wird keine Konstante berechnet, da das Hydroxylamin beinahe ebenso schnell ohne wie mit Aceton verschwindet.

Versuch 11.
$R = 1.99$, $Z = 1.71$, $p_H = 7.97$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$
1.5	4.26	145.2	344
6	3.95	133.5	375
9	3.79	127.4	393
12	3.62	121.1	413
18	3.33	110.1	454
24.5	3.11	102.5	488
31.5	2.87	93.9	533
39.5	2.61	84.8	590
1106	0.23	6.9	—

$k_2 = 6.36$.

Versuch 12.
$R = 1.85$, $Z = 1.85$, $p_H = 7.37$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$
1	4.19	142.6	351
6.5	3.54	118.2	423
11	3.18	105.0	476
16	2.87	93.9	532
20.5	2.57	83.5	599
25.5	2.34	75.5	662
30.5	2.16	69.3	722
36	1.97	63.0	794
1148	0.16	4.8	—

$k_2 = 12.75$.

Versuch 13.

$R = 1{\cdot}70$, $Z = 2{\cdot}00$, $p_H = 7{\cdot}00$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$
1·5	4·13	140·4	356
5	3·51	117·0	428
8·5	3·07	101·1	495
12	2·69	87·6	560
15·5	2·40	77·6	645
19	2·18	70·0	714
22·5	1·97	63·0	794
27	1·75	55·5	901
1411	0·11	3·3	—

$k_2 = 21{\cdot}3$.

Versuch 14.

$R = 1{\cdot}40$, $Z = 2{\cdot}30$, $p_H = 6{\cdot}39$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$
1·5	3·94	133·1	376
5	3·03	99·6	502
8·5	2·46	79·7	628
12·5	2·05	65·7	761
16	1·78	56·6	884
19·5	1·55	48·7	1027
23	1·41	44·0	1136
27	1·29	40·0	1250
1136	0·17	5·1	—

$k_2 = 35{\cdot}0$.

Versuch 15. $R = 1{\cdot}15$, $Z = 2{\cdot}55$, $p_H = 5{\cdot}82$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$	Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{1}{x}$
1·5	3·78	127·0	394	17	1·32	41·0	1220
6	2·48	80·3	623	20·5	1·16	35·7	1400
9	1·98	63·3	790	24	1·07	32·7	1530
13·5	1·57	49·3	1014	27·5	0·93	27·9	1793
				1050	0·14	4·2	—

$k_2 = 53{\cdot}1$.

Durch die vereinfachte Rechnung fällt k_2 um etwa 1% zu klein aus.

Versuch 16. $R = 1{\cdot}05$, $Z = 2{\cdot}65$, $p_H = 5{\cdot}27$, $K = 71\,000$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	152	—	—
1	3·71	124·5	354·6	0·083
5	2·26	72·8	207·8	0·141
8·5	1·76	54·0	154·4	0·193
12	1·36	42·3	121·2	0·248
15	1·18	36·3	104·1	0·290
19	0·97	29·3	84·20	0·364
22	0·89	26·6	76·55	0·405
26	0·77	22·4	64·60	0·491
1369	0·34	10·0	29·40	—

Sechs ersten: $k_1 = 0{\cdot}0010$, $k_2 = 74{\cdot}4$.

(Bimol. Formel gibt $k_2 = 71{\cdot}5$.)

Versuch 17. $R = 1{\cdot}01$, $Z = 2{\cdot}69$, $p_H = 3{\cdot}80$, $K = 5120$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	150	—	—
1	3·70	124·1	26·40	0·309
4	2·49	80·7	17·53	0·486
7	1·92	61·3	13·55	0·667
10	1·65	52·1	11·67	0·824
13·3	1·45	45·3	10·27	1·018
16·2	1·34	41·7	9·54	1·182
19	1·25	38·7	8·92	1·401
22	1·18	36·3	8·425	1·718
1135	1·10	33·7	7·90	—

Sęchs ersten: $k_1 = 0{\cdot}0144$, $k_2 = 73{\cdot}6$.

Versuch 18. $R = 0{\cdot}99$, $Z = 2{\cdot}71$, $p_H = 3{\cdot}50$, $K = 3060$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	150	—	—
1	3·73	125·2	16·33	0·395
4	2·61	84·8	11·38	0·604
7	2·12	68·0	9·32	0·791
10·7	1·77	56·2	7·88	1·043
13·7	1·63	51·4	7·29	1·229
16·7	1·51	47·3	6·79	1·495
19·4	1·46	45·7	6·59	1·671
22	1·41	44·0	6·385	1·967
1113	1·35	42·0	6·140	—

Sechs ersten: $k_1 = 0{\cdot}0221$, $k_2 = 67{\cdot}7$.

Versuch 19. $R = 0{\cdot}95$, $Z = 2{\cdot}75$, $p_H = 3{\cdot}15$, $K = 1428$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	150·6	—	—
1	3·97	134·2	8·660	0·539
3·6	3·04	100·0	6·708	0·751
6·6	2·52	81·7	5·664	0·980
9·8	2·24	72·1	5·116	1·200
12·5	2·07	66·3	4·786	1·427
15·5	1·95	62·3	4·557	1·704
18·5	1·87	59·7	4·409	2·049
21	1·84	58·6	4·345	2·340
1104	1·80	57·2	4·265	—

Vier ersten: $k_1 = 0{\cdot}0354$, $k_2 = 50{\cdot}5$.

Versuch 20. $R = 0.80$, $Z = 2.90$, $p_H = 2.58$, $K = 475.5$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	150·6	—	—
1	4·14	140·7	3·676	0·878
4	3·54	118·1	3·247	1·095
7	3·21	106·1	3·017	1·291
10	3·02	99·3	2·889	1·459
13	2·83	32·5	2·760	1·734
16	2·73	89·0	2·693	1·984
19	2·70	87·9	2·671	2·106
22	2·65	86·2	2·640	2·357
1170	2·58	83·8	2·593	—

$k_1 = 0.0555$, $k_2 = 26.40$.

Versuch 21. $R = 0.55$, $Z = 3.15$, $p_H = 2.15$, $K = 203.4$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar cot h
0	—	150·6	—	—
1	4·28	145·9	2·187	1·255
4	3·98	134·6	2·095	1·407
7	3·79	127·4	2·036	1·543
9·7	3·61	120·7	1·982	1·716
13	3·49	116·3	1·946	1·883
16	3·39	112·6	1·916	2·087
19	3·33	110·4	1·898	2·270
22	3·30	109·3	1·8895	2·388
1093	3·19	105·4	1.858	—

$k_1 = 0.06033$, $k_2 = 12.28$.

Versuch 22. $R = 0.20$, $Z = 3.50$, $p_H = 1.70$, $K = 103.0$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 1Kx$	ar cot h
0	—	148·6	—	—
1	4·31	147·0	1·6055	1·648
4·5	4·16	141·5	1·583	1·755
7·5	4·04	136·9	1·564	1·867
11	3·95	133·5	1·550	1·971
14	3·85	129·6	1·534	2·126
17	3·80	127·8	1·5265	2·221
20	3·75	125·9	1·5185	2·347
23	3·72	124·8	1·514	2·436
1430	3·57	119·3	1·491	—

Vier ersten: **$k_1 = 0.0449$, $k_2 = 4.62$.**

Versuch 23. $R = 0.0 + 0.07$ norm. in bezug auf $^1/_2 H_2SO_4$, $Z = 4.4$, $p_H = 1.22$, $K = 54.05$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2\,Kx$	ar cot h
0	—	150.7	—	—
1	4.38	149.6	1.3240	2.100
4	4.34	148.2	1.3210	2.141
7	4.315	147.2	1.3187	2.173
10	4.25	144.8	1.3135	2.254
13	4.22	143.7	1.3110	2.303
16	4.19	142.6	1.3090	2.343
19	4.16	141.5	1.3063	2.400
22	4.13	140.4	1.3040	2.461
1144	3.91	131.9	1.2850	—

$k_1 = 0.02396$, $k_2 = 1.295$.

Versuch 24. $R = 0.0 + 0.07\,n$ in bezug auf $^1/_2 H_2SO_4$, $Z = 4.4$, $p_H = 1.22$, $K = 54.05$; $a = 147.8$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2\,Kx$	ar tg h
1	0.13	4.0	1.009	1.067
4	0.47	13.4	1.0295	1.111
7	0.79	23.1	1.050	1.158
10	1.05	32.0	1.069	1.190
13	1.31	40.7	1.088	1.256
16	1.53	48.0	1.104	1.303
19	1.73	54.8	1.1185	1.349
22.3	1.93	61.7	1.1335	1.400
1194	3.85	129.6	1.280	—

$k_1 = 0.0253$, $k_2 = 1.367$.

Versuch 25.

$R = 0.20$, $Z = 3.50$, $p_H = 1.74$, $K = 106.8$, $a = 150.7$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2\,Kx$	ar tg h
1	0.24	7.2	1.0315	0.833
4.3	0.86	25.5	1.1078	0.948
8.5	1.44	45.0	1.192	1.066
11.5	1.82	57.9	1.247	1.170
15	2.17	69.7	1.298	1.285
18	2.41	77.9	1.332	1.377
21	2.61	84.8	1.362	1.473
24	2.77	90.4	1.386	1.564
1391	3.59	120.0	1.513	—

$k_1 = 0.0422$, $k_2 = 4.55$.

Versuch 26.

$R = 0.55$, $Z = 3.15$, $p_H = 2.18$, $K = 215.2$, $a = 150.3$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar tg h
1	0.25	7.5	1.0645	0.628
4.3	1.00	30.3	1.2607	0.803
7	1.47	46.0	1.396	0.944
10	1.85	59.0	1.5075	1.087
13	2.15	69.0	1.594	1.227
16	2.41	77.9	1.670	1.383
19	2.61	84.8	1.7295	1.546
22	2.72	88.6	1.762	1.660
1041	3.15	103.9	1.894	—

$k_1 = 0.0526$, $k_2 = 11.32$.

Versuch 27.

$R = 0.80$, $Z = 2.90$, $p_H = 2.65$, $K = 560$, $a = 153.6$.

Min.	Jod	NH_3OH	$1 + 2Kx$	ar tg h
1	0.23	7.0	1.157	0.437
4	0.87	25.9	1.580	0.637
7	1.30	40.3	1.9025	0.825
10	1.65	52.1	2.167	1.025
13	1.92	61.3	2.373	1.240
16	2.11	67.7	2.516	1.453
19	2.21	71.0	2.590	1.607
22	2.28	73.4	2.645	1.758
1118	2.49	80.7	2.807	—

Sechs ersten: **$k_1 = 0.0480$, $k_2 = 26.90$.**

Versuch 28.

$R = 0.95$, $Z = 2.75$, $p_H = 3.41$, $K = 2500$, $a = 150$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar tg h
1	0.14	4.2	1.42	0.266
4	0.50	14.2	2.42	0.466
7.7	0.79	23.1	3.31	0.684
10.5	0.98	29.7	3.97	0.893
13.5	1.09	33.3	4.33	1.039
16.2	1.21	37.3	4.73	1.253
19	1.25	38.7	4.87	1.351
22	1.31	40.7	5.07	1.529
1052	1.46	45.7	5.570	—

$k_1 = 0.02165$, $k_2 = 54.1$.

Versuch 29.

$R = 0.99$, $Z = 2.71$, $p_H = 4.25$, $K = 16250$, $a = 150$.

Min.	Jod	NH_2OH	$1 + 2Kx$	ar tg h
1	0.05	1.5	1.975	0.142
4	0.14	4.2	3.73	0.273
7	0.24	7.2	5.68	0.430
10.3	0.28	8.3	6.40	0.494
13.5	0.36	10.5	7.82	0.630
16.5	0.43	12.3	9.00	0.763
19.7	0.49	14.0	10.10	0.911
23	0.53	15.0	10.75	1.016
1074	0.70	20.0	14.00	—

$k_1 = 0.00561$ ($k_2 = 91$).

Versuch 30.

$R = 1.01$, $Z = 2.69$, $p_H = 4.86$, $K = 55700$, $a = 150$.

Min.	Jod	NH_2OH	$\frac{x}{x_\infty}$	ar tg h
1	0.02	0.6	0.054	0.054
4	0.04	1.2	0.108	0.108
7	0.08	2.4	0.215	0.218
10	0.09	2.7	0.242	0.247
13	0.11	3.3	0.296	0.305
16	0.13	4.0	0.359	0.376
19	0.15	4.5	0.404	0.428
22	0.165	5.0	0.449	0.483
1080	0.385	11.2	1.000	—

$k_1 = 0.00161$ ($k_2 = 89.8$).

Versuch 31.

$R = 1.15$, $Z = 2.55$, $p_H = 6.01$, $a = 750$, $z = 0.0150$.

Min.	Jod	$J - J_0$	NH_2OH
1	0.04	0.00	0.0
18	0.07	0.03	0.9
44	0.115	0.075	2.3
70	0.16	0.12	3.6
1345	0.198[1]	0.16	4.8
Der Rest, 145 cm², wurde mit 5 cm² 0.3 norm. Aceton versetzt			
405[2]	0.038[1]	—	—

[1] Mittel aus 3 Bestimmungen.

[2] Vom Acetonzusatz gerechnet.

Versuch 32.

$R = 1{\cdot}15$, $Z = 2{\cdot}55$, $p_H = 6{\cdot}02$, $a = 625$, $x = 0{\cdot}0125$.

Min.	Jod	$J - J_0$	NH_2OH
1240	0·207[1]	0·17	5·15
Der Rest, 145 cm³, wurde mit 5 cm³ 0·3 norm. Aceton versetzt			
1420[2]	0·037[1]	—	—

Versuch 33.

$R = 1{\cdot}85$, $Z = 1{\cdot}85$, $p_H = 7{\cdot}47$, $a = 1110$, $x = 0{\cdot}0222$.

Min.	Jod
1140	0·067[1]
Der Rest, 223 cm³, wurde mit 5 cm³ 0·3 norm. Aceton versetzt	
1410[2]	0·065[1]

6. Berechnung der Versuche und Theoretisches.

Da die NH_2OH-Angaben der Tabellen die NH_2OH-Menge in 50 cm³ Lösung in μg/Mol ausgedrückt geben, ist daraus die Hydroxylaminkonzentration x durch Multiplizieren mit $2{\cdot}10^{-5}$ zu erhalten.

Die Versuche über die Stabilität des Hydroxylamins zeigen, dass dieser Stoff in basischer Lösung schnell zerfällt, jedoch sehr unregelmässig, so dass man keine Reaktionskonstante berechnen kann. Möglicherweise ist der erste schnelle Abfall der Analysenziffern durch Oxydation durch im Wasser gelöste Luft zu deuten. Das Hydroxylammoniumion ist völlig stabil. Die erste Bestimmung im Versuche 7 ist vermutlich fehlerhaft, die folgenden sind innerhalb der Versuchsfehler gleich. Meine Vorratslösungen, 0·3 norm. NH_3OHCl, hielten sich monatelang unverändert.

Überhalb $p_H = 8{\cdot}5$ scheint der Zerfall von der Alkalität ziemlich unabhängig zu sein, vgl. Kurtenacker und Mitarbeiter[3][4].

[1] Mittel aus 3 Bestimmungen.

[2] Vom Acetonzusatz gerechnet.

[3] Kurtenacker und Wengefeld, Zeitschr. f. anorg. Chemie **140**, 301 (1924).

[4] Kurtenacker und Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **160**, 387 (1927).

Bei $p_H = 9 - 10$ vereinigt sich das Aceton sehr langsam mit dem Hydroxylamin, denn letzteres verschwindet nur wenig schneller bei Gegenwart von Aceton. In stärker alkalischer Lösung geht die Reaktion schneller und Barrett und Lapworth[1]) finden Proportionalität mit der Alkalinität. Wegen des schnellen und unregelmässigen Selbstzerfalls des NH_2OH habe ich diese Reaktion nicht weiter untersucht. Vermutlich ist hier als reaktionsvermittelndes Molekül NH_2O^- anzunehmen[2]).

Wenn wir die Verhältnisse in saurer und neutraler Lösung untersuchen, so ist das Maximum der Oximbildungsgeschwindigkeit, das bereits Barrett und Lapworth[1]) fanden, auffallend. Der Anstieg der Geschwindigkeit zwischen $p_H = 8 - 5$ ist offenbar durch die Ionisation des Hydroxylamins bedingt. Der Abfall in stärker sauren Lösungen erklärt sich am einfachsten folgendermassen:

Das Hydroxylaminion addiert sich zunächst reversibel zum Aceton unter Bildung von „Acetonhydroxylamin" etwa von folgender Formel:

$$NH_3OH^+ + (CH_3)_2CO \rightleftarrows (CH_3)_2C\begin{matrix} OH \\ NH_2OH^+ \end{matrix}.$$

Das nehmen schon Acree und Johnson[3]) an, ohne dafür irgendeinen Beweis vorzubringen. Auch sind ihre Versuche bei weitem nicht hinreichend, um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewähren. Sie nehmen übrigens an, dass die Reaktion über Acetoximkation gehe.

Obiges Kation kann nicht Wasser abspalten. Deshalb wird die langsame Oximbildung in saurer Lösung erklärlich. Dagegen spaltet das undissoziierte Acetonhydroxylamin leicht Wasser ab unter Bildung von Oxim, das dann als ungeladen erscheint. Auch diese Reaktion ist reversibel anzunehmen.

Denn die Spaltung des Oxims, die nur in saurer Lösung merklich ist, wird hierdurch zugleich erklärt: nur wenn das durch Wasseraddition entstandene Produkt ionisiert wird, kann Spaltung eintreten. Schliesslich wird der Abfall der Oximspaltungsgeschwindigkeit in stark sauren Lösungen, der nicht früher beobachtet zu sein scheint, durch (grössere) Stabilität des Oximkations erklärt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).
[2]) Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 300 (1908).
[3]) Amer. Chem. Journ. **38**, 308 (1907).

Für die mathematische Behandlung der Versuchsziffern ist folgender Ansatz zu machen: die Konzentrationen des NH_2OH und des Me_2CO seien beide $= x$, die des Zwischenproduktes $= y$ und die des Oxims $= z$. Da wir in verdünnter Lösung arbeiten, ist die Wasseraddition zum Oxim monomolekulär zu berechnen. Vier Reaktionskonstante sind nötig. Es ergibt sich folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} x' &= -k_2x^2 + c_2y \\ y' &= k_2x^2 - (c_1 + c_2)\,y + k_1z \\ z' &= c_1y - k_1x. \end{aligned} \tag{1}$$

Das exakte Integral dieses Systems würde sicher sehr verwickelt und für numerisches Rechnen ungeeignet sein. Dagegen kann man sich mittels Approximationen helfen, indem in neutralen Lösungen die erste Teilreaktion, in sauren die zweite, die langsamste und dadurch die die Geschwindigkeit bestimmende ist. In einem Zwischengebiet gelingt allerdings ein solches Verfahren nicht.

Wenn wir zunächst die schwach sauren Lösungen behandeln, approximieren wir derart, dass wir y und z stets in Gleichgewicht miteinander annehmen. Dann ist annähernd $c_1y = k_1z$. Weiter ist zu bemerken, dass die beiden c sehr gross sind, d. h. y nur in geringen Quantitäten vorkommt; es ist höchstens von der Grösse der Versuchsfehler. Indem wir y versäumen, setzen wir $z = a - x$, wo a die Anfangskonzentration ist. Dann wird:

$$x' = -k_2x^2 + k_1\frac{c_2}{c_1}(a - x). \tag{2}$$

Ein derartiger Fall ist zuerst von Walker und Kay[1]) behandelt. Sie geben, wie auch spätere Verfasser, das Integral als einen sehr komplizierten Logarithmus an, rechneten aber nicht mit ihm, sondern approximierten. Viel bequemer ist es, die hyperbolische Tangensfunktion einzuführen. Die Lösung von (2) wird (unter Auslassung von $\frac{c_2}{c_1}$, damit die allgemeine Lösung gegeben wird):

$$t - C = \frac{2}{\sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2a}}\,\mathrm{ar\,tg\,h}\,\frac{2k_2x + k_1}{\sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2a}}$$

oder

$$t - C' = \frac{2}{\sqrt{k_1^2 + 4k_2k_2a}}\,\mathrm{ar\,cotg\,h}\,\frac{2k_2x + k_1}{\sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2a}},$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **71**, 489 (1897).

wo die Integrationskonstanten sich um

$$C - C' = \log(-1) = (2k+1)\pi i$$

unterscheiden.

Wenn wir $\frac{k_2}{k_1} = K$ setzen, ergibt sich:

$$t - C = \frac{2}{k_1\sqrt{1+4Ka}} \operatorname{ar\,tg\,h} \frac{2Kx+1}{\sqrt{1+4Ka}} \tag{3}$$

bzw.

$$t - C' = \frac{2}{k_1\sqrt{1+4Ka}} \operatorname{ar\,cotg\,h} \frac{2Kx+1}{\sqrt{1+4Ka}}. \tag{4}$$

K wird aus dem Gleichgewicht ermittelt: $K = \frac{(a-x_\infty)}{x_\infty^2}$. In unserem Falle wird $K = \frac{c_1 k_2}{c_2 k_1}$ und in (3) und (4) ist statt k_1 $\frac{c_2 k_1}{c_1}$ zu setzen.

Aus der Theorie der hyperbolischen Funktionen ist ersichtlich, dass (3) für $x < x_\infty$, d. h. für Oximspaltung und (4) für $x > x_\infty$, d. h. für Oximbildung zu verwenden ist, und dass $2Kx_\infty + 1 = \sqrt{1+4Ka}$ ist.

(3, 4) können wir also auch in der Weise schreiben:

$$t - C = \frac{2K}{k_2(1+2Kx_\infty)} \operatorname{ar\,tg\,h} \frac{2Kx+1}{2Kx_\infty+1}.$$

Für grosse K ergibt sich:

$$t - C = \frac{1}{k_2 x_\infty} \operatorname{ar\,tg\,h} \frac{x}{x_\infty}. \tag{5}$$

Mit dieser Formel ist Versuch 30 ausgerechnet, da hier doch keine grosse Genauigkeit erzielt werden konnte. Die Versuche 9 bis 15 sind mit der einfachen bimolekularen Formel ausgerechnet. Dadurch fällt k_2 in Versuch 15 um 1% zu klein aus; in den übrigen Versuchen ist der Unterschied unmerklich.

Für die stark sauren Lösungen nehmen wir analog x und y in Gleichgewicht an. Dies ergibt: $k_2 x^2 = c_2 y$ und

$$x' = -\frac{c_1}{c_2} k_2 x^2 + k_1(a-x). \tag{6}$$

Vgl. (2). Es zeigte sich, dass alle Versuche sich mit (3, 4) darstellen liessen. In einigen Fällen zeigte die ar tg h-t- bzw. ar cotg h-t-Linie gegen das Ende eine schwache Krümmung, was durch die Notiz „sechs ersten" o. dgl. angedeutet wird.

Wie in den neutralen Lösungen die bimolekulare Formel verwendet werden konnte, ist in den stark sauren die monomolekulare verwend-

bar, wo die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion monomolekular ist. Die Funktion $y = \operatorname{cotg} \mathrm{h}\, x$ nähert sich nämlich für kleine x der Hyperbel $y = \frac{1}{x}$, und für grosse x der Exponentiallinie $y = 1 + 2e^{-2x}$.

Bei den Versuchen 16 und 19—23 wurde die Anfangskonzentration durch Extrapolation erhalten; bei 17 und 18 wurde sie einfach $= 150$ gesetzt. Hieraus und aus den Gleichgewichten wurden die K erhalten. Für die Oximspaltungen wurde diese Grösse durch Interpolation erhalten, und aus K und x_∞ die Anfangskonzentration berechnet, ausser für 28—30, wo letztere $= 150$ gesetzt und dann K berechnet wurde.

Von der Berechnung von 16 ist zu sagen, dass, obgleich das Gleichgewicht nur mit geringer Genauigkeit zu bestimmen ist, hierdurch keine Unsicherheit in k_2 verursacht wird, denn die Funktion $\operatorname{ar\,tg\,h}$ ist bei diesen Argumentwerten nur wenig von einer Geraden verschieden.

Die Werte von $\sqrt{1 + 4Ka}$ finden sich in der Kolumne „$1 + 2Kx$“ als $1 + 2Kx_\infty$.

Die Konstanten sind mit der Formel ausgerechnet:

$$k_2 = \frac{\sum \frac{1}{x_n} - \sum \frac{1}{x_{n+4}}}{\sum t_{n+4} - \sum t_n}$$

und völlig analog für die Berechnungen mit den hyperbolischen Funktionen.

Die so berechneten Konstanten sind 1. in saurer Lösung k_1 und $\frac{k_2 c_1}{c_2}$, 2. in neutraler Lösung $\frac{k_1 c_2}{c_1}$ und k_2. Im Zwischengebiet, bei p_H etwa 3, versagt diese Überlegung.

Die Konstanten k_1 und k_2 der (3, 4), die sich bei allen p_H berechnen lassen, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst und sind in der Figur dargestellt. Es ist zu berücksichtigen, dass die in diesem Laboratorium sonst verwendeten Briggschen Logarithmen hier nicht verwendet sind; k_1 ist in natürlichem Mass ausgedrückt.

Im sauren Gebiet sind Oximbildungs- und Spaltungsversuche bei nahe demselben p_H angestellt worden. Die Konstanten aus den beiden Versuchen würden eigentlich übereinstimmen. Die Differenzen sind aber nicht grösser, als dass sie durch Versuchsfehler und die Approximationen zu erklären sind. Auf die k_2-Werte der Spaltungsversuche 29 und 30 ist beim Ausziehen der Kurve keine Rücksicht genommen, da sie natürlich sehr unsicher sind.

Zusammenstellung.

Nr.	p_H	k_2	k_1	K
23	1·22	1·295	0·0240	54·05
24	1·22	1·367	0·0253	(54·05)
22	1·70	4·62	0·0449	103·0
25	1·74	4·55	0·0422	(106·8)
21	2·15	12·28	0·0603	203·4
26	2·18	11·32	0·0526	(215·2)
20	2·58	26·40	0·0555	475·4
27	2·65	26·90	0·0480	(560)
19	3·15	50·5	0·0354	1428
28	3·41	54·1	0·0217	2500
18	3·50	67·1	0·0221	3060
17	3·80	73·6	0·0144	5120
29	4·25	(91)	0·0056	16250
30	4·86	(90)	0·0016	55700
16	5·27	74·4	0·0010	71000
15	5·82	53·6		
14	6·39	35·0		
13	7·00	21·3		
12	7·37	12·75		
11	7·97	6·36		

Die Nummern weniger als 23 sind Oximbildungen, die höher als 24 Oximspaltungen.

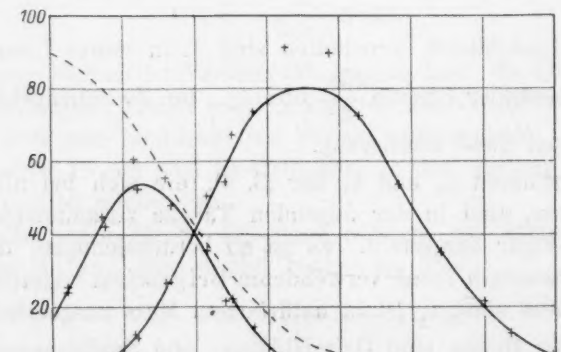


Fig. 1. Die Oximreaktion in 0·003 norm. Lösung bei 20°.

Linke Kurve: Oximspaltung, Ordinate $10^3 . k_1$.

Rechte Kurve: Oximbildung, Ordinate k_2.

Gestrichelte Kurve: Gleichgewicht, Ordinate % Spaltung.

Um die Reaktionsfähigkeit K_2 der Hydroxylammoniumionen mit Aceton zu berechnen, gehen wir von den Versuchen 15 und 16 aus. Wir haben:

p_H	γ	k_2	K_2
5·27	0·868	74·4	85·8
5·82	0·649	53·6	82·6

Wenn wir mit dem Mittelwert **84** rechnen, ergibt sich für die Versuche 11—14:

p_H	k_2 gef.	k_2 ber.	Diff.
6·39	35·0	28·2	6·8
7·00	21·3	9·2	12·1
7·37	12·75	4·2	8·6
7·97	6·36	1·1	5·3

Diese Differenz ist in keiner Weise hinwegzurechnen und scheint eine Reaktionsfähigkeit des freien Hydroxylamins darzustellen, die aber ein Maximum bei p_H etwa 7 hat. In den mehr alkalischen Lösungen ist die Oximbildung und der Selbstzerfall des Hydroxylamins nicht ohne weiteres zu unterscheiden, zumal letzteres sehr unregelmässig verläuft [vgl. [1]].

Die Reaktionsfähigkeit K_1 des Oxims mit Wasser wird weniger genau bestimmt, denn wir kennen nicht die saure Dissoziationskonkonstante des Oxims. Lundéns Wert $K_b : K_W = 57{\cdot}5$[2]) ist sicher zu hoch, denn er arbeitete in der Tat mit der Gleichgewichtsmischung von Aceton, Hydroxylamin, Acetonhydroxylamin und Acetonoxim. Man könnte versuchen, die Hydroxylaminmenge in der Lösung zu bestimmen. Dies hilft aber nicht viel, denn in den zur Messung der Dissoziationskonstante verwendeten Lösungen dürften erhebliche Mengen von Acetonhydroxylamin zugegen sein, dessen Konstante unbekannt ist. Aus der Figur ist ersichtlich, dass die Oximspaltung bei $p_H = 2{\cdot}3$ ein Maximum von etwa 0·055 erreicht. Hier ist schon etwas Oxim ionisiert; K_1 dürfte 0·070 sein. k_1 wird 0·035 für $p_H = 1{\cdot}50$. Hieraus berechnet sich $K_b = 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-13}$ (20°).

Es ist (ah = Acetonhydroxylamin, K_b dessen Dissoziationskonstante):

$$\frac{k_2}{k_1 K h^+} = \frac{c_2}{c_1 h^+} = \frac{C_2 a h^+}{C_1 a h \cdot h^+} = \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{K_b}{K_W}.$$

[1]) Kurtenacker und Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **160**, 387 (1927).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **54**, 547 (1906).

Wenn wir für k_2 84 einsetzen, ergibt sich für die Versuche 21 bis 26:

Nr.	p_H	$\frac{C_2 K_b}{C_1 K_W}$
23	1·22	1075
24	1·22	1015
22	1·70	910
25	1·74	1020
21	2·15	970
26	2·18	1120

also eine gute Konstanz mit Mittelwert = 1020.

Wird dieser benutzt, um die wahre k_1 der folgenden Versuche zu berechnen, ergibt sich:

Nr.	p_H	k_1
20	2·58	0·067
27	2·65	0·066
19	3·15	0·082
28	3·41	0.085
18	3.50	0·086

Die zwei ersten Werte sind im Einklang mit obiger Annahme $K_1 = 0{\cdot}070$. Die folgenden müssen notwendigerweise zu hoch sein, denn wäre K_1 wirklich etwa ·09, würde der Wert $k_1 = {\cdot}045$ zeigen, dass Lundéns Resultat richtig wäre, was unmöglich ist. Vielmehr dürften die vier Reaktionsvermögen K_1, K_2, C_1, C_2 nicht völlig konstant sein, was wegen der grossen Menge von Fremdstoffen leicht verständlich ist. Auch müssen wir die Versuchsfehler bedenken.

Die Versuche 31—33 zeigen das Gleichgewicht in neutraler Lösung. Hier ist die Oximbildung beinahe vollständig. Nach Zusetzen des Acetons kann nur eine verschwindende Menge Hydroxylamin zugegen sein. Der übrigbleibende Jodverbrauch muss von irgend einer Verunreinigung herrühren.

Die Konstanten C_1 und C_2 sind nicht aus den kinetischen Versuchen zu berechnen.

Barrett und Lapworth[1]) berichten, dass bei der Bildung von Acetaldoxim auch ein Maximum der Geschwindigkeit auftritt. Die Reaktion geht hier überhaupt schneller als beim Aceton. Das Maximum zeigt, dass diese Reaktion völlig analog ist; sie geht also über Aldehydhydr-

[1]) Barrett und Lapworth, Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).

oxylamin: $CH_3CH\begin{matrix}OH\\NHOH\end{matrix}$. Dieser Reaktionsgang dürfte wenigstens bei den einfachen aliphatischen Oximen allgemein sein. Es gibt aber Oxime, die in saurer und neutraler Lösung nicht oder nur schwer zu erhalten sind, derer Darstellung dagegen in stark alkalischer Lösung leicht gelingt[1]). Vermutlich ist auch diese Bildungsweise analog:

$$Me_2CO + NH_2O^- = Me_2C\begin{matrix}OH\\NHO^-\end{matrix} \rightarrow Me_2C = NO^-.$$

7. Zusammenfassung.

1. Die jodometrische Hydroxylaminbestimmung wurde unter gewissen Bedingungen brauchbar gefunden. Der Jodverbrauch ist der Hydroxylaminmenge nicht proportional. Eine Tabelle für Hydroxylaminmengen bis 5·5 mg wurde mitgeteilt.

2. Die Dissoziationskonstante des Hydroxylamins wurde zu $1{\cdot}07 \cdot 10^{-8}$ bestimmt (20°) und die des Dibromkresolsulfonphthaleins zu $7{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ (bei Gegenwart von 0·1 mol. Phosphat).

3. Die Oximbildung geht über ein Zwischenprodukt, das Acetonhydroxylamin, etwa: $(CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\NHOH\end{matrix}$.

Die Bruttoreaktion:

$$NH_3OH^+ + (CH_3)_2CO = (CH_3)_2CNOH + OH_3^+,$$

(welche also in wässriger Pufferlösung in der einen Richtung bimolekular, in der anderen monomolekular verläuft) wurde mit Hilfe hyperbolischer Funktionen berechnet, woraus sich ergab:

a) Das freie Hydroxylamin vereinigt sich nur langsam mit dem Aceton.

b) Das Hydroxylammoniumion vereinigt sich mit dem Aceton mit der (bimolekularen) Reaktionskonstante 84.

c) Umgekehrt zerfällt das Acetonhydroxylaminkation in Aceton und NH_3OH^+.

d) Das undissoziierte Acetonhydroxylamin zerfällt in Acetoxim und Wasser.

e) Das Acetoxim addiert Wasser, was in verdünnter wässriger Lösung mit der (monomolekularen) Konstante 0·07 erfolgt.

f) Das Acetoximkation scheint beständig zu sein.

---

[1]) K. v. Auwers, Ber. **22**, 604 (1889).

Hierdurch wird erklärt, dass sowohl die Oximbildung wie die Oximspaltung ein Geschwindigkeitsmaximum besitzt und zwar

a) die Oximspaltung bei $p_H = 2.3$,

b) die Oximbildung bei $p_H = 4.5$, alles bei 20° und in 0.003 norm. Lösung.

Die Oximbildung wird erst für $p_H > 7$ vollständig.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die Vollständigkeit der Oximbildung bei verschiedenen Aziditäten in 0.003 norm. Lösung wurden graphisch veranschaulicht.

4. Die Versuche von Barrett und Lapworth[1]) zeigen, dass auch die Bildung von Acetaldoxim über ein Aldehydhydroxylamin geht.

[1]) Barrett und Lapworth, Journ. Chem. Soc. **93**, 85 (1908).

Stockholm, Chemisches Laboratorium der Universität.

Allotropie und inneres Gleichgewicht.

Von

A. Smits.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 27.)

Diese Abhandlung hat die Absicht, eine einfache und übersichtliche Darstellung von den Untersuchungen zu geben, die in den letzten Jahren in meinem Laboratorium zur Prüfung der Theorie der Allotropie ausgeführt worden sind. Für die speziellere Auseinandersetzung sei auf die Originalliteratur im Journ. Chem. Soc. verwiesen.

Bis vor 15 Jahren meinte man allgemein, dass die sogenannten einfachen Substanzen völlig untersucht und aufgeklärt seien. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen eines einfachen Stoffes wurde in einem *P-T*-Diagramm, in dem die Dampfspannungskurven, die Schmelzkurven und die Umwandlungskurven eingezeichnet waren, dargestellt.

Da aber gefunden wurde, dass in einigen Fällen die Dampfspannung bei gegebener Temperatur und der Schmelzpunkt bei gegebenem Druck veränderlich sei, und ferner, dass in gewissen Fällen die Umwandlungstemperatur bei gegebenem Druck verschoben werden könne, wurde es klar, dass die alten Vorstellungen über die Aggregatzustände nicht stimmen konnten.

Es seien einige der oben genannten Erscheinungen hier kurz erwähnt.

Es war festgestellt worden, dass bei fraktionierter Destillation von sehr sorgfältig gereinigtem, kristallisierten violetten Phosphor bei 360° eine Substanz zurückblieb mit einem viel niedrigeren Dampfdruck als dem der ursprünglichen Substanz. So zeigte z. B. der ursprünglich violette Phosphor bei 460° einen Dampfdruck von 3 Atm., während der Dampfdruck des Rückstandes bei derselben Temperatur nur 1 Atm. betrug[1]). Weiter wurde gefunden, dass der Schmelzpunkt von violettem Phosphor bei langsamer Erhitzung viel niedriger war als bei schneller; die maximale Differerenz betrug 20°. Und während bei äusserst lang-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 249 (1916); Die Theorie der Allotropie, S. 266.

samer Erhitzung die Substanz scharf bei 589·5° schmolz, verlief das Schmelzen des schnell erhitzten Stoffes über einem Temperaturintervall von 10° oder mehr. Und wenn man den geschmolzenen violetten Phosphor, der eine farblose Flüssigkeit ist, nicht ausserordentlich langsam erstarren liess, bekam man einen festen Stoff, der stets unterhalb 589·5° zu schmelzen begann[1]).

In Übereinstimmung hiermit zeigte das Fett Trilaurin Schmelzpunkte zwischen 18° und 46° in Abhängigkeit von der Vorgeschichte. Rhombischer Schwefel zeigte, wie Kruyt schon früher fand, ähnliche Erscheinungen, aber in viel geringerem Masse.

Was die Umwandlungserscheinungen anbelangt, kann hier noch mitgeteilt werden, dass die Umwandlungstemperatur des Quecksilberjodids in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit erhöht gefunden wurde[2]). Und dasselbe gilt in stärkerem Masse noch für die Umwandlung von β-Cristobalit in α-Cristobalit. Fenner[3]) fand, dass zwei bei 1600° hergestellte Präparate von Siliciumdioxyd die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ bei einer 18° höheren Temperatur bereits vollzogen zeigten, als die Temperatur beträgt, bei der die Umwandlung eines bei 1000° hergestellten Präparates erst beginnt[4]).

Aus einer Änderung des Siedepunktes lässt sich auf eine Änderung der Dampfspannung der Flüssigkeit schliessen, und daraus lässt sich wieder allgemein auf eine Änderung des Schmelzpunktes schliessen. Es war deshalb von grosser Bedeutung, als das Ehepaar Baker[5]) fand, dass das nicht intensiv getrocknete Stickstofftrioxyd unter Atmosphärendruck bei $-2°$ siedet, während die drei Jahre hindurch mit P_2O_5 intensiv getrocknete Flüssigkeit erst bei $+43°$ zu sieden begann, also 45° höher. Mit Stickstofftetroxyd erhielten sie ein ähnliches Resultat.

Diese Untersuchungen bildeten den Anfang einer Reihe noch interessanterer Untersuchungen, welche Baker[6]) mit zehn Flüssigkeiten sehr verschiedener Natur und einer Anzahl festen Stoffen ausführte. Die Flüssigkeiten zeigten, wie bekannt, nach intensiver Trocknung (8 bis 9 Jahre) ohne Ausnahme starke Erhöhungen der Siedepunkte, und die Schmelzpunkte der intensiv getrockneten festen Stoffe waren um 2° bis 5° erhöht.

---

[1]) Die Theorie der Allotropie, S. 239.
[2]) Die Theorie der Allotropie, S. 248.
[3]) Am. Chem. Journ. **36**, 331 (1913).
[4]) The Theorie of Allotropy, S. 206.
[5]) Trans. Chem. Soc. **51**, 2339 (1912).
[6]) Trans. Chem. Soc. **121**, 568 (1922).

Weiterhin wurde festgestellt, dass die intensiv getrockneten Flüssigkeiten wieder den ursprünglichen Zustand mit normalem Siedepunkt annahmen, wenn ihnen Gelegenheit gegeben wurde, eine Spur Wasserdampf aufzunehmen, wozu ein Kontakt mit in gewöhnlicher Weise (mittels Leiten durch konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd) getrockneter Luft genügte. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man meinen, dass es sich hier um Überhitzungserscheinungen handele, aber dann würde man doch sofort schliessen müssen, dass die Erscheinung der Überhitzung durch die intensive Trocknung stark abgeändert worden sei; denn selbst in den Fällen, wo die Siedepunkte 30° bis 60° erhöht gefunden wurden, trat kein explosives Sieden und dann ein Sinken der Siedetemperatur ein, sondern, wie Baker ausdrücklich betonte, das Sieden fand ebenso ruhig statt wie beim gewöhnlichen Siedepunkt. Eine gewisse Überhitzung war natürlich nicht ausgeschlossen, aber das Hauptphänomen machte nicht den Eindruck einer Überhitzung.

Sehr erwünscht war es immerhin, das gefundene Resultat auf eine andere Weise zu prüfen, und deshalb ersuchte ich Herrn Baker wenigstens die Dampfspannung einer intensiv getrockneten Flüssigkeit zu bestimmen. Baker machte den Versuch mit Äthyläther und fand, dass, während der Dampfdruck bei 20° von nicht intensiv getrocknetem Äther 442 mm *Hg* betrug, derjenige von 9 Jahre intensiv getrocknetem Äther 374 mm *Hg* war.

Die gefundene Siedepunkterhöhung von 48° entspricht zwar einer viel grösseren Dampfspannungserniedrigung, aber, wie wir unten sehen werden, lässt sich diese Abweichung leicht erklären. In Übereinstimmung mit den hier erwähnten Siedepunktserhöhungen fand Baker, dass auch die Oberflächenspannung stark verändert war. Die von ihm aus den gefundenen Oberflächenspannungen berechneten mittleren Molekulargewichte für drei feuchte und drei intensiv getrocknete Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Mittleres Molekulargewicht.

Flüssigkeiten	Feucht	Intensiv getrocknet
Brom . . .	1·34×160	1·99×160
Benzol . .	1·29×78	3·39×78
norm. Hexan	0·92×96	3·16×86

Das mittlere Molekulargewicht der intensiv getrockneten Flüssigkeiten ist also bedeutend grösser als das der feuchten.

Diese Resultate Bakers waren so unerwartet und lagen so weit ausserhalb des Horizontes der gangbaren Vorstellungen, dass sie in Allgemeinheit nicht angenommen werden konnten. Man konnte zwar nicht sagen, welche Fehler sie enthielten, aber man konnte nicht glauben, dass die Eigenschaften der Körper sich durch intensive Trocknung so stark ändern konnten.

Obwohl also Chemiker und Physiker im allgemeinen diesen Resultaten sehr skeptisch gegenüber standen, wurden diese in dem chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam mit Enthusiasmus begrüsst, weil sie vollkommen zu der Theorie der Allotropie passten, die dort seit 1911 entwickelt worden war, und somit eine schöne Stütze für diese Theorie bildeten.

Diese Theorie nimmt an, dass jeder Aggregatzustand eines sogenannten einfachen Stoffes verschiedene Molekülarten enthält, welche sich mit grosser Geschwindigkeit ineinander umwandeln.

Nehmen wir als Beispiel n-Hexan, dann wird also angenommen, dass festes Hexan, flüssiges Hexan und gasförmiges Hexan verschiedene Molekülarten enthalten. Einfachheitshalber wollen wir hier voraussetzen, dass es nur zwei von diesen Molekülarten gibt, $C_6H_{14_\alpha}$ und $C_6H_{14_\beta}$.

Es hätten Isomere sein können, aber nicht die bekannten Isomeren, denn diese wandeln sich nicht ineinander um. Nun ist es aber sicher, dass wir hier mit Molekülarten zu tun haben, welche verschieden gross sind, und wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass die zwei verschiedenen Molekülarten C_6H_{14} und $(C_6H_{14})_n$ sind. Die Annahme läuft also darauf hinaus, dass in jedem Aggregatzustand des n-Hexans die folgende reversible Umwandlung stattfindet: $nC_6H_{14} \rightleftarrows (C_6H_{14})_n$, welche mit grosser Geschwindigkeit erfolgt und zu einem inneren Gleichgewicht führt.

Der grossen Geschwindigkeit, womit dieses innere Gleichgewicht sich einstellt, ist es zuzuschreiben, dass das n-Hexan, das nicht ein einfacher Stoff, sondern ein Gemisch in innerem Gleichgewicht ist, sich doch wie ein einfacher Stoff verhält. Durch folgende Überlegung ist nun zu den Resultaten Bakers eine sehr einfache Erklärung gegeben worden[1]). Es ist bekannt, wie Dixon und speziell Baker zeigten, dass das chemische Reaktionsvermögen bei Trocknung in so starkem Masse abnimmt, dass im allgemeinen nach genügend langer intensiver Trocknung chemische Umsetzungen überhaupt nicht mehr stattfinden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 477 (1922); The Theory of Allotropy, S. 316; Journ. Chem. Soc. **121**, 568 (1922); **125**, 1068 (1924).

In Zusammenhang mit dieser gut bewiesenen Tatsache lag es auf der Hand anzunehmen, dass auch die inneren Umsetzungen durch intensive Trocknung stark beeinflusst werden müssen, so dass diese nach längerer intensiver Trocknung auch nicht mehr vor sich gehen.

Wenn dem so ist, so müssen natürlich die Pfeile in unserer Reaktionsgleichung verschwinden, denn diese haben dann keinen Sinn mehr und wir müssen schreiben: $C_6H_{14} + (C_6H_{14})_n$. Der sogenannt einfache Stoff n-Hexan ist dann also übergegangen in ein Gemisch.

Hätten wir eine Flüssigkeit, welche ausschliesslich die einfachen Moleküle C_6H_{14} enthielt, und daneben eine Flüssigkeit, welche nur die polymeren Moleküle $(C_6H_{14})_n$ enthielt, so würden diese zwei Flüssigkeiten ohne Zweifel in ihren Eigenschaften verschieden sein. So würde die zweite Flüssigkeit weniger flüchtig sein, also bei vorgegebener Temperatur einen kleineren Dampfdruck und bei dem gleichen Druck einen höheren Siedepunkt zeigen als die erste Flüssigkeit.

Wenn also der sogenannte einfache Stoff n-Hexan bei intensiver Trocknung in das oben genannte Gemisch übergegangen ist, so wird es ein Gemisch sein, dessen Bestandteile (Komponenten) sich durch ihre Flüchtigkeit voneinander unterscheiden und möglicherweise ziemlich stark. Und wenn man nun dieses Gemisch in einem Siedeapparat erhitzt, der so konstruiert ist, dass der kondensierte Dampf nicht wieder in das Siedegefäss zurückfliesst, sondern sich in einem anderen Gefäss sammelt, wie es bei dem Siedeapparat Bakers der Fall war, dann ist es einleuchtend, dass eine geringe Destillation dem Sieden vorangehen wird. Bei dieser vorangehenden Destillation wird, wie es im allgemeinen der Fall ist, die zurückbleibende Flüssigkeit immer reicher an dem weniger flüchtigen, höher siedenden Bestandteil werden, und deshalb wird das Sieden schliesslich erst bei einer höheren Temperatur eintreten können.

Dies war die einfache Erklärung der merkwürdigen Resultate Bakers.

Weil die Versuche Bakers uns nicht in die Lage setzten, diese Erklärung exakt zu prüfen, mussten zu diesem Zweck neue Untersuchungen angestellt werden.

Bevor wir diese unternahmen, haben wir überlegt, auf welche Weise der Prozess der intensiven Trocknung so verbessert werden könnte, dass in kürzester Zeit ein grösster Trocknungseffekt erreicht würde.

An erster Stelle beschäftigten wir uns mit dem Glas und wir wählten hochschmelzendes Jenaer Geräteglas. Dieses Glas hat sehr viele gute Eigenschaften, aber es hat eine für unseren Zweck weniger

gute Eigenschaft mit jeder anderen Glassorte gemein, nämlich die, dass die Glaswand der Röhre äusserst feine mikroskopische Kapillaren enthält. Beim Blasen der Apparate werden diese Kapillaren an einzelnen Stellen aufgeblasen, und wenn man nachher die Apparate reinigt, füllen sich die Kapillaren mit Wasser. Dies ist äusserst unangenehm, denn es kostet später die grösste Mühe, selbst beim starken Glühen des Apparates in einem trockenen Luftstrom oder im Hochvakuum, die letzten Spuren Wasserdampf aus diesen Kapillaren zu entfernen. Es würde daher ein grosser Vorteil sein, wenn es gelänge, diese Kapillaren aus dem Glas zu entfernen. Dies ist uns gelungen auf folgende zwar sehr mühevolle, doch im Grund einfache Weise. Man nimmt ein Glasrohr, schneidet von einem Ende ein Stück ab, damit die Kapillaren dort sicher offen sind, und zieht das andere Ende aus und schmilzt ab. An diesem ausgezogenen Ende sind die Kapillaren alle zusammengeschmolzen, so dass es kapillarenfrei geworden ist. Nun beginnt man von diesem Ende aus das Rohr ringsum und sehr langsam fortschreitend so hoch zu erhitzen, dass das Glas zusammenfliesst und die Kapillaren dicht verschmelzen, während die Luft aus den Kapillaren am abgeschnittenen Ende austreten kann. So wird das ganze Rohr behandelt, und nachdem die Deformation durch Aufblasen und Ausziehen wieder aufgehoben ist, hat man ein Glasrohr bekommen, das kapillarenfrei ist und viel stärker glänzt als ein Glasrohr mit Kapillaren. Es ähnelt stark einem Rohr aus Bergkrisstall, das auch kapillarfrei ist.

Aus so vorbereitetem kapillarfreiem Rohr sind unsere Apparate angefertigt und es hat sich herausgestellt, dass diese Apparate erstens viel rascher bis zu 10^{-6} mm *Hg* evakuiert werden konnten, und zweitens, dass die intensive Trocknung in diesen Apparaten viel schneller stattfand als in Apparaten aus unpräpariertem Glas.

Eine andere Verbesserung, welche wir vor einem Jahr einführten, ist die, dass wir unsere Apparate aus sehr weiten kapillarfreien Rohren von 25 mm innerem Durchmesser anfertigen liessen. Schliesslich haben wir durch Kühlung eines Rohres des Apparates, welches auf dem Kolben mit Phosphorpentoxyd angeschmolzen war, eine starke Bewegung des Dampfes erreicht, weil in diesem Rohr der Dampf zu Flüssigkeit kondensierte und nach unten in den Kolben mit Phosphorpentoxyd floss, um dort wieder zu verdampfen. Auch wurden Zirkulationsapparate angefertigt, in welchen der Dampf fortwährend durch ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd strich, aber es stellte sich heraus, dass die oben genannte Rührung des Dampfes ebenso wirksam war.

Was nun die Prüfung der gegebenen Erklärung betrifft, kann diese auf zwei einfache Arten ausgeführt werden.

Wenn z. B. die intensiv getrockneten Flüssigkeiten von sogenannten einfachen Stoffen wirklich flüssige Gemische geworden sind, so wird also, wie im allgemeinen, bei fraktionierter Destillation der Siedepunkt des Rückstandes steigen und der Dampfdruck sinken. Zur Prüfung der gegebenen Erklärung kann man also den Einfluss einer Destillation sowohl auf den Siedepunkt als auch auf den Dampfdruck studieren.

Zu der Zeit, als ich noch nicht über intensiv getrocknete Flüssigkeit verfügte, suchte ich Herrn Kollegen Baker auf, um zu sehen, ob er noch einen Siedeapparat besass, womit man den Einfluss der Destillation auf den Siedepunkt einer intensiv getrockneten Flüssigkeit untersuchen könne. Glücklicherweise war noch ein kleiner Apparat vorhanden, welcher jedoch für dieses Experiment geopfert werden musste, weil wir den Dampf durch das in Quecksilber getauchte Ableitungskapillarrohr entweichen lassen mussten. Der Apparat enthielt nur 15 cm³ Benzol, ein Thermometer mit der Quecksilberkugel im Dampfraum, eine Kugel mit Phosphorpentoxyd, und weiter war er mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Nachdem das Ableitungskapillarrohr unter ausgekochtem trocknem Quecksilber durch Abbrechen des zugeschmolzenen Endes geöffnet war, wurde die mit Benzol gefüllte Kugel sehr langsam durch ein Ölbad erhitzt. Infolge der kleinen Benzolmenge und unseres zu vorsichtigen Erwärmens war alle Flüssigkeit schon verdampft, ehe richtiges Sieden eingetreten war. Doch war dieses Experiment von Bedeutung, denn wir beobachteten, dass die Temperatur des entweichenden Dampfes fortwährend stieg bis zu 87°.

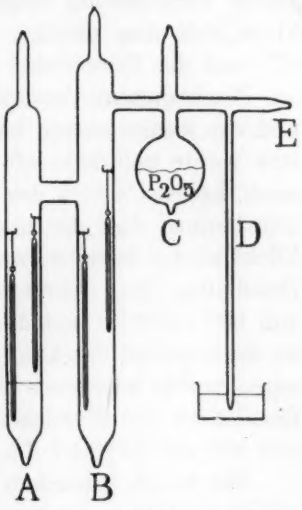


Fig. 1.

Einige Monate später war ich in der Lage, diesen Versuch in Amsterdam zu wiederholen mit obenstehendem Apparat (Fig. 1), welcher eigentlich keiner Erläuterung bedarf.

Dieser Apparat enthält zwei Thermometer zum Ablesen der Temperatur der Flüssigkeit und des koexistierenden Dampfes. Es besteht aus zwei Siedegefässen, von denen eines bei dem Versuch als Kondensationsgefäss dient, und weiter aus einer Kugel mit Phosphor-

pentoxyd und einer Ableitungskapillare. Der Apparat war gefüllt mit 50 cm^3 sehr reinem Benzol und ferner mit reinem Stickstoff von Atmosphärendruck.

Sofort nach der Füllung wurde die gesamte Benzolmenge von dem einen Siedegefäss in das andere überdestilliert und fortwährend die Temperatur der Flüssigkeit und diejenige des Dampfes beobachtet. Es stellte sich heraus, dass während der ganzen Destillation die Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes unveränderlich 80° betrug, was bewies, dass das Benzol in der Tat sehr rein war.

Nach 9 Monaten intensiver Trocknung war schon eine ziemlich starke Veränderung eingetreten. — Bei der Destillation von $^3/_4$ der Flüssigkeit stieg nämlich die Temperatur der Flüssigkeit von 80° auf 87° und die Temperatur des Dampfes von 80° auf 85°.

Nach diesem Versuch zerbrach die Kapillare beim Abschmelzen und ein wenig feuchte Luft trat in den Siedeapparat ein. Die Kapillare wurde natürlich sofort wieder zugeschmolzen, als aber ein Monat nach diesem Unglück der Destillationsversuch wiederholt wurde, stellte sich heraus, dass der nach 9 Monate intensivem Trocknen erhaltene Effekt wieder beinahe ganz verschwunden war. Bei der vollständigen Destillation stieg nämlich die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von 80° auf 81·5° und die des Dampfes von 80° auf 80·9°. — Darauf ist die intensive Trocknung wieder fortgesetzt worden und nach 11 Monaten wurde aufs neue der Destillationsversuch ausgeführt. Bei der Destillation der Flüssigkeit stieg die Temperatur der Flüssigkeit jetzt von 80° auf 89° und die des Dampfes von 80° auf 87°.

Mit diesen einfachen Versuchen war eigentlich schon die Richtigkeit der oben gegebenen Erklärung bewiesen. — Die intensiv getrocknete Flüssigkeit verhielt sich ja wie ein Gemisch.

Eine Fixierung, d. h. ein Stillstand der inneren Umsetzungen war sicherlich noch nicht erreicht, obwohl sie von einer längeren intensiven Trocknung gefördert wird, aber die inneren Umsetzungen waren schon so stark verzögert, dass die Flüssigkeit sich bei der schnellen Verdampfung wie ein Gemisch verhielt.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen begannen wir das Studium des Einflusses der fraktionierten Destillation auf die Dampfspannung intensiv getrockneter Flüssigkeiten.

Die Dampfdruckapparate, welche dazu benutzt wurden, waren von verschiedenem Typus. Der erste Typus war ein Apparat aus nicht besonders weiten Röhren und versehen mit einem Glasfederindikator wie in der nächsten Fig. 2 angegeben ist.

Die Apparate enthielten Kondensationsröhren, welche durch Kapillaren mit dem Apparat verbunden waren. — Die Kapillaren waren natürlich nicht vorteilhaft, aber damals meinten wir, dass nur Kapillaren im Hochvakuum abgeschmolzen werden konnten und weil die abdestillierte Flüssigkeit entfernt werden musste, schienen Kapillaren unumgänglich.

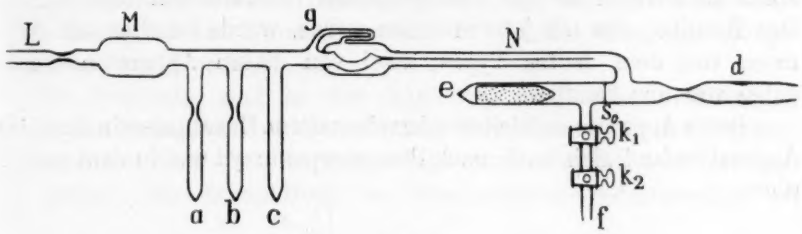


Fig. 2.

Der zweite neuere Typus, Fig. 3, ist aus 25 mm weiten Röhren angefertigt, enthält auch einen Glasfederindikator und ein oder mehrere Kondensationsgefässe, aber jetzt fehlen die Kapillaren. — Die Kondensationsgefässe sind nämlich mittels Röhren von 10 mm Weite mit dem Apparat verbunden. — Diese Anordnung war möglich geworden, seit einer meiner Glasbläser nach einiger Übung gelernt hatte, solche weite Röhren im Hochvakuum in ausgezeichneter Weise abzuschmelzen.

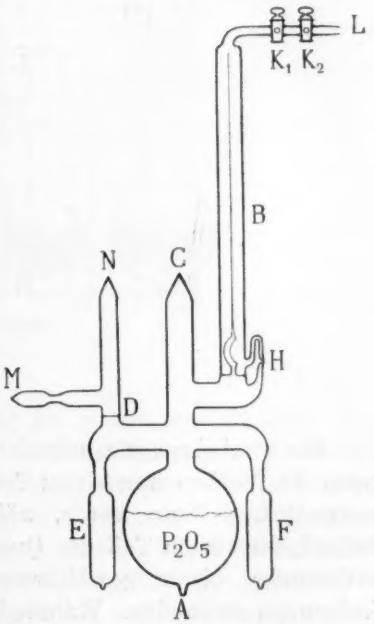


Fig. 3.

Der dritte Typus, Fig. 4, welcher neben dem zweiten Typus benutzt wird, enthält einen Quecksilberindikator und ist von Kondensationsröhren frei, weil eine Abdestillation, wie wir sofort sehen werden, jetzt auf andere Weise ausgeführt werden kann.

Nach Kennzeichnung der Apparate will ich hier das Resultat mitteilen, welches mit norm. Hexan erhalten wurde. — Ich wähle hier norm. Hexan, weil dieser Stoff unter den vielen Stoffen, welche

wir auf diese Weise studierten, bis heute eine Sonderstellung einnimmt, weil kein einziger Stoff so rasch deutliche Trocknungseffekte zeigte als norm. Hexan, und aus diesem Grunde wählte ich diese Substanz als Beispiel für die vorangehenden theoretischen Überlegungen. Das Resultat, das ich jetzt mitteilen werde, wurde erhalten mit Apparaten von dem dritten Typus; zwei von diesen Apparaten wurden dabei von uns benutzt.

Beide Apparate enthielten sehr reines norm. Hexan, aber in dem einen Apparat befand sich auch noch Phosphorpentoxyd und in dem anderen nicht.

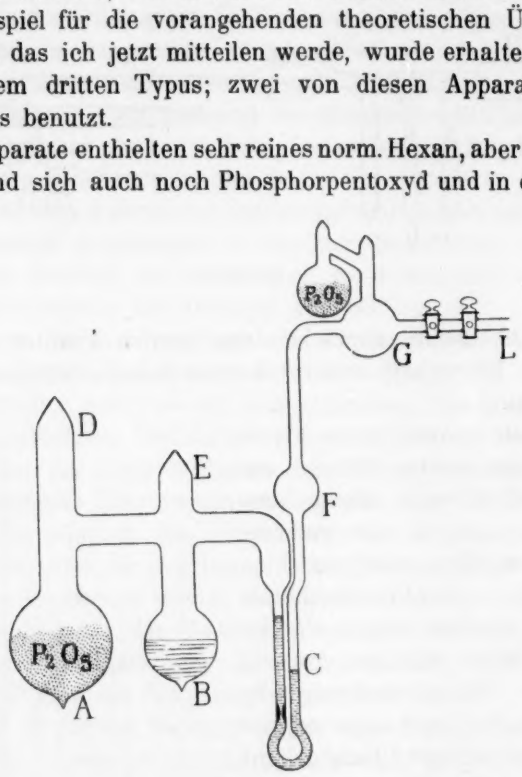


Fig. 4.

Die zwei Apparate befanden sich in einem Bad von 42·88°, und nach 20 Wochen intensivem Trocknen wurde der Destillationsversuch ausgeführt. — Dazu wurde, während der Apparat sich in dem Bade befand, der rechte Teil des Quecksilberindikators mit einem Kondensationsrohr, einem geschlossenen Quecksilbermanometer und einer Luftpumpe verbunden. Während das Kondensationsrohr in ein Dewargefäss mit flüssiger Luft tauchte, wurde der Druck so weit vermindert, dass bei Öffnen der Hähne die Hexan-Dampfblasen durch das Quecksilber des Indikators entwichen und in dem Kondensationsrohr kondensierten. — War eine genügende Menge abdestilliert, so wurde der Druck rechts wieder um so viel erhöht, dass die Quecksilber-

oberfläche in den beiden Schenkeln des Indikators gleich hoch stand. — Der Druck, in dem geschlossenen Quecksilbermanometer gemessen, war also dem Dampfdruck des Hexans gleich. — So wurde verfahren mit dem Apparat, welcher feuchtes Hexan, und in vollkommen derselben Weise mit dem Apparat, welcher 20 Wochen lang intensiv getrocknetes Hexan enthielt.

Die Resultate sind in der folgenden graphischen Darstellung (Fig. 5) wiedergegeben. — Die Kurve I bezieht sich auf den Versuch mit feuchtem Hexan. — Es wurde sehr rasch die Hälfte abdestilliert und danach der Dampfdruck in verschiedenen Zeitintervallen ge-

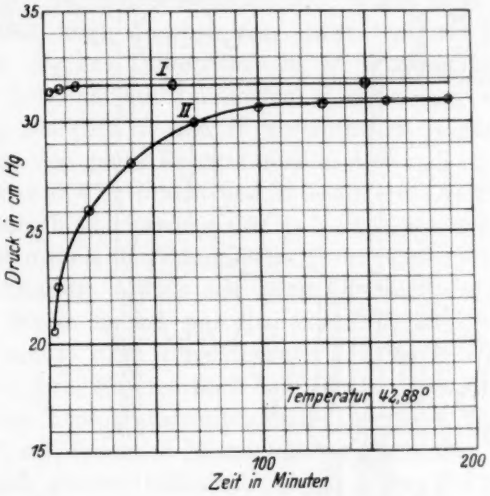


Fig. 5.

messen. — Die Kurve zeigt, dass nur die ersten zwei Minuten eine sehr geringe Dampfdruckverminderung zu konstatieren war, die natürlich der zeitlichen Temperaturerniedrigung, infolge der schnellen Destillation, zuzuschreiben war. — Wie die Kurve II zeigt, verhielt das intensiv getrocknete Hexan sich ganz anders. — Hier wurde absichtlich langsamer und ein kleinerer Teil, nämlich $^1/_4$, abdestilliert, und ungeachtet dessen war der Dampfdruck anfangs um 11 cm *Hg* erniedrigt. Dieser Dampfdruck war aber nicht konstant, sondern nahm mit abnehmender Geschwindigkeit wieder zu, so dass nach $3^1/_2$ Stunden der Anfangsdampfdruck wieder erreicht war.

Es sei hier mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass die Grösse dieses Effekts von der Menge der abdestillierten Fraktion abhängt.

Aus diesem Resultat folgt, dass die inneren Umwandlungen nach 20 Wochen intensiven Trocknens zwar noch nicht völlig, wie zu erwarten war, stillgelegt sind, aber doch schon so stark verzögert, dass die Flüssigkeit sich bei fraktionierter Destillation wie ein Gemisch verhält. Es ist von Interesse hier noch mitzuteilen, dass, wenn später der Inhalt des Apparates kurze Zeit mit einem evakuierten, doch nicht intensiv getrockneten Raum, in Verbindung gebracht wird, nun das Hexan sich wieder vollkommen wie das feuchte verhält. Der Trock-

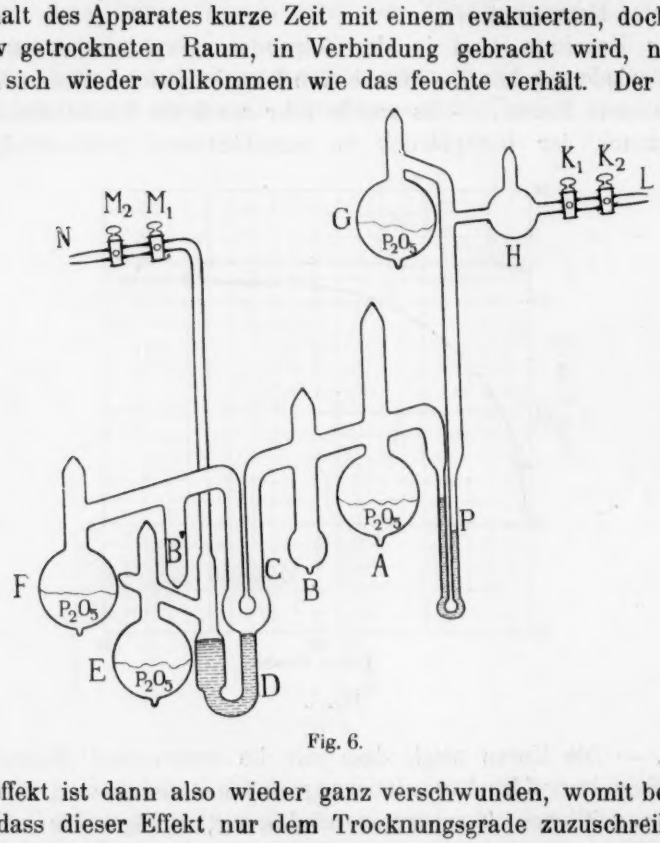


Fig. 6.

nungseffekt ist dann also wieder ganz verschwunden, womit bewiesen wird, dass dieser Effekt nur dem Trocknungsgrade zuzuschreiben ist.

Es ist evident, dass, wenn es möglich gewesen wäre, bei dem oben beschriebenen Destillationsversuch den Dampfdruck der abdestillierten Fraktion zu bestimmen, ein höherer Dampfdruck für diese hätte gefunden werden müssen.

Weil dies aber mit dem hier beschriebenen Apparat nicht möglich war, wurde ein anderer angefertigt, der in Fig. 6 schematisch gezeichnet worden ist.

Dieser Apparat enthält, wie das sofort verständlich ist, eine ziemlich grosse Menge Quecksilber in *D* und demzufolge verläuft hier

der Prozess der intensiven Trocknung viel langsamer als in dem vorigen Apparat. Glücklicherweise stellte sich aber heraus, dass die inneren Umsetzungen nach 6 Monaten deutlich verzögert waren, so dass ein Destillationsversuch ein positives Resultat versprach. — Den Versuch habe ich folgendermassen mit meinen Assistenten, den Herren E. Swart und P. Paruin ausgeführt.

Das Gefäss B wurde in ein Bad von 0° getaucht, während der übrige Teil des Apparates Zimmertemperatur hatte. Nachdem das Hexan in B kondensiert war, wurde das Bad um B weggenommen und um B' gebracht. Das Hexan destillierte jetzt langsam von B nach B' und wenn die Hälfte überdestilliert war, wurde auch B in ein Eisbad getaucht und durch Zugeben von etwas trockner Luft durch die Hähne M_2 und M_1 das Quecksilber in D so hoch hinaufgetrieben, dass es in die Schenkel des Manometers C hinaufstieg, wobei zugleich die Verbindung zwischen B und B' unterbrochen wurde.

Jetzt wurde der ganze Apparat möglichst schnell in einen grossen Thermostaten von 18·4° gebracht und in bestimmten Zeitintervallen der Dampfdruckunterschied zwischen der abdestillierten Fraktion und dem Destillationsrest mittels des Manometers C und gleichzeitig der Dampfdruck des Rückstandes mittels des Quecksilberindikators P gemessen.

Auf diese Weise fanden wir also den Dampfdruck des Destillats und des Rückstandes nach verschiedenen Zeitintervallen. — Die erste Messung geschah zwei Minuten nach dem Einführen in das Bad von 18°, weil dann schon Temperaturgleichgewicht herrscht, denn bei einem Kontrollversuch mit feuchtem Hexan unter vollkommen denselben Bedingungen (gleich grosses Gefäss und gleich grosse Menge Hexan) ausgeführt, stellte sich heraus, dass das Hexan aus dem Bad von 0° in das Bad von 18·5° übergeführt schon nach zwei Minuten den mit der Badtemperatur von 18·5° übereinstimmenden Dampfdruck zeigte. Mit unserem getrockneten Hexan erhielten wir das Resultat, welches in Fig. 7 wiedergegeben ist.

Die zwei Kurven zeigen, dass das Destillat anfangs eine Dampfdruckerhöhung und der Rückstand eine Dampfdruckerniedrigung zeigt.

Die Differenz zwischen dem Dampfdruck des Destillats und dem des Restes war anfangs 4 cm *Hg*, sie nahm mit der Zeit ab und war nach einer halben Stunde praktisch verschwunden.

Der hier beschriebene Versuch zeigt also deutlich, dass die inneren Umsetzungen schon so stark verzögert waren, obwohl der Trocknungsgrad noch viel höher steigen kann, dass das Hexan sich bei dem Destillationsversuch wie ein Gemisch verhielt. Diese Versuche

werden natürlich fortgesetzt und wenn es gelingt, schliesslich den inneren Chemismus stillzulegen, so werden wir natürlich bei Wiederholung des Destillationsversuches zwei horizontale Linien erhalten.

Wir studierten eine grosse Anzahl sogenannte einfache Substanzen und fanden, dass diese sich dem norm. Hexan ähnlich verhielten. Die inneren Umwandlungen waren auch bei den anderen Stoffen noch nicht stillgelegt, denn nach einigen Tagen waren die Effekte einer partiellen Destillation wieder verschwunden.

Nun gab es noch eine andere wichtige Frage, nämlich folgende: Bleibt die Lage des inneren Gleichgewichts bei der intensiven Trocknung unverändert oder tritt eine mehr oder weniger deutliche Verschiebung ein?

Diese Frage war, dadurch zu beantworten, dass man während der intensiven Trocknung, also bei definierter Trocknungstemperatur, von Zeit zu Zeit den Dampfdruck bestimmte.

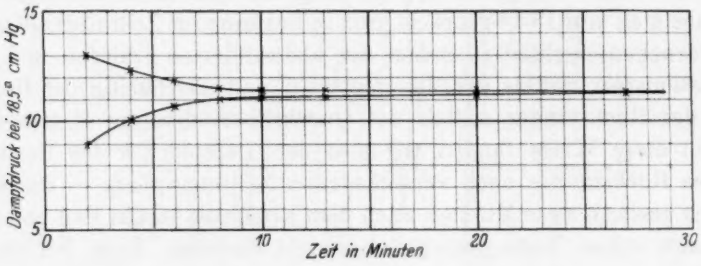


Fig. 7.

Ist man sicher, dass das Phosphorpentoxyd nicht chemisch mit den zu trocknenden Substanzen reagiert, so weist eine Änderung des Dampfdruckes bei bestimmter Trocknungstemperatur auf eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts hin.

Dass von einer chemischen Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und den vorgetrockneten und danach destillierten Substanzen nicht die Rede sein kann, erweist sich aus folgenden Beobachtungen. Die Flüssigkeiten, welche in dieser Hinsicht untersucht wurden, befanden sich in den ältesten Apparaten von Typus I, welche also Kondensationsgefässe mit Kapillaren enthielten.

Ein bis zwei Jahr lang, und in einigen Fällen noch länger, zeigten die Flüssigkeiten in diesen Apparaten nicht den geringsten Trocknungseffekt. Der Dampfdruck blieb vollkommen unverändert, und auch nach fraktionierter Destillation war der Druck vollkommen derselbe. Dieses

Resultat war wertvoll, weil es bewies, dass P_2O_5 nicht mit dem zu trocknenden Stoff reagierte und nach einem Jahre oder noch längerer Zeit nicht verunreinigt war.

Das war einerseits eine wertvolle Tatsache, aber andererseits war es bedauerlich, dass die Trocknungseffekte ausblieben. Da vermutet wurde, dass die Kapillaren der Kondensationsgefässe daran schuld waren, weil die Kapillaren die Diffusion in hohem Masse verzögern, wurde beschlossen, alle Kondensationsgefässe oder alle ausser einem, abzuschmelzen. Das Resultat war sehr auffallend, denn ein Monat später stellte sich heraus, dass die Flüssigkeiten in den Apparaten ohne oder mit nur einem Kondensationsröhrchen deutlich Trocknungseffekte zeigten, wie aus folgender Tabelle hervorgeht[1]).

Tabelle 1.

Stoffe	Trocknungstemperatur in Grad	Dauer der Trocknung in Monaten	Temperatur bei der Beobachtung in Grad	Dampfdruck der Flüssigkeit in cm^3 *Hg*		Effekt in cm^3 *Hg*
				in Kontakt mit P_2O_5	feucht	
Norm. Hexan	20—23	29	22·80	12·75	14·00	— 1·25
Schwefelkohlenstoff .	20—23	26	20·55	29·56	30·86	— 1·30
Äthylbromid	20—23	26	22·90	44·85	43·40	+ 1·45
Brom	20—23	35	21·14	19·47	18·38	+ 1·09
Stickstoffdioxyd . . .	20—23	16	22·90	85·40	82·10	+ 3·30

Unsere Untersuchungen zeigen also, dass der Dampfdruck sich bei bestimmter Trocknungstemperatur im allgemeinen ändert, woraus folgt, dass im allgemeinen das innere Gleichgewicht während der intensiven Trocknung verschoben wird. Nimmt der Dampfdruck ab, wie bei Hexan, so beweist dieses, dass das innere Gleichgewicht nach der Seite der weniger flüchtigen Komponenten verschoben wird, während ein Zunehmen des Dampfdruckes auf eine Verschiebung nach der Seite der flüchtigen Komponenten hinweist[2]).

[1]) Es sei hier bemerkt, dass alle Flüssigkeiten stets in Vortrocknungsgefässen mit Diaphragma einige Monate vorgetrocknet wurden. Nach Anschmelzen an den Dampfspannungsapparat wurde das Diaphragma durch ein Stück massives Glas zerbrochen und die Flüssigkeit sehr vorsichtig in den Dampfspannungsapparat überdestilliert.

[2]) Mali, Zeitschr. f. anorg. Chemie **149**, 155 (1925), fand bei CCl_4, C_6H_6 und CS_2 ähnliche Effekte.

Bei Stickstofftetroxyd nimmt der Dampfdruck zu, was auf eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

nach der NO_2-Seite hinweist. — Dasselbe Resultat wurde erhalten von J. W. Smith[1]), der auch eine starke Verzögerung in der Einstellung des inneren Gleichgewichts konstatierte.

In Übereinstimmung mit dieser Verschiebung wurde von uns festgestellt, dass die Farbe der Flüssigkeit bei intensiver Trocknung dunkler rotbraun wird. — Dieser Farbenunterschied ist nicht sehr stark, doch unverkennbar.

Was die Verschiebung des inneren Gleichgewichts bei dem Prozess der intensiven Trocknung betrifft, so will ich hier zunächst darauf hinweisen, dass, wie wir fanden, diese Verschiebung erst eintritt, wenn der Stoff schon sehr merkbar träge ist, also die inneren Umsetzungen schon deutlich verzögert worden sind. — Denken wir uns nun das durch intensives Trocknen verschobene innere Gleichgewichtssystem vom Phosphorpentoxyd getrennt und eine sehr kleine Anzahl Wassermoleküle zugefügt, so kann man sich die Einstellung des feuchten inneren Gleichgewichts bei konstanter Temperatur und Volumen in folgende Prozesse zerlegen.

Erstens in die Konzentrationsänderung bis zu den neuen Gleichgewichtskonzentrationen, wobei die Moleküle noch keine Änderung erfahren, und zweitens in die Beeinflussung durch die Wassermoleküle. Bei dem gesamten von selbst verlaufenden Prozess wird die freie Energie abnehmen; bei dem ersten Prozess hat sie jedoch zugenommen, weil das System sich dann von dem Gleichgewicht entfernt, so dass die Abnahme der freien Energie bei dem Prozess der Stabilisierung, welche nach Hinzufügung einer kleinen Anzahl Wassermoleküle eintritt, obengenannte Zunahme der freien Energie übertrifft[2]).

Dies ist natürlich nur möglich, wenn eine sehr kleine Anzahl Wassermoleküle imstande ist, eine sehr grosse Anzahl andere Moleküle zu beeinflussen.

Wenn wir fragen, welcher Art diese Beeinflussung sein kann, so ist zu bedenken, dass sie auch eine Zunahme des Reaktionsvermögens zur Folge hat, woraus erhellt, dass diese Beeinflussung mit einer Aktivierung verbunden ist.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. S. 867 (1927).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 161 (1924).

Versucht man nun von diesem Standpunkte aus kinetisch ein Bild von obengenannter Verschiebung des inneren Gleichgewichts zu geben, dann kommt man zu der Vorstellung, dass in dem Stadium ausserordentlich intensiver Trocknung, in dem die inneren Umsetzungen schon stark verzögert sind, die verschiedenen Molekülarten ungleich von den Wassermolekülen beeinflusst, d. h. ungleich aktiviert werden.

Wenn wir umgekehrt den Prozess der intensiven Trocknung verfolgen, so werden wir schliessen müssen, dass die eine Reaktion stärker verzögert wird als die andere, wenn obengenannter grosser Trocknungsgrad erreicht ist, schliesslich aber jede innere Umsetzung von beiden zum Stillstand kommt[1]).

Es ist evident, dass die reversible Entziehung der letzten Spuren Wasser in diesem Fall mit einem Arbeitsaufwand verbunden ist.

Es gibt noch einen anderen Weg, um dieses Problem mittels Stabilitätsbetrachtungen bei Benutzung der ζ, x-Linien für konstante Temperatur und konstanten Druck zu behandeln. Es zeigt sich dann, dass man im allgemeinen erwarten kann, dass das innere Gleichgewicht sich bei intensiver Trocknung verschiebt, wenn die zwei oder eine der zwei Molekülarten z. B. im feuchten Zustand stabiler sind als im trocknen[2]).

Es scheint also, dass das Wasser, ohwohl es unterhalb eines gewissen Trocknungsgrades wahrscheinlich nur als ein idealer Katalysator wirkt, also ohne das Gleichgewicht zu verschieben, sich nicht mehr so verhält, wenn der Trocknungsgrad so gross geworden ist, dass nur einzelne Wassermoleküle übrig sind, also eben dann, wenn eine bestimmte Vergrösserung der Anzahl der Wassermoleküle einen ausserordentlich grossen Einfluss hat.

Es sei hier noch bemerkt, dass Baker[3]) inzwischen noch eine Reihe sehr wichtige Dampfdichtebestimmungen von zehn Jahr intensiv getrocknetem Äther und Methylalkohol ausgeführt hat, woraus für das Molekulargewicht folgendes gefunden wurde.

Tabelle 2.

Stoffe	Molekulargewicht	
	feucht	intensiv getrocknet
Äthyläther	1·13 × 74 (80°)	2·21 × 74 (83°)
Methylalkohol	1·13 × 32 (120°)	2·81 × 32 (120°)

[1]) Theorie of Allotropy, S. 320 (1922).
[2]) Journ. Chem. Soc., S. 2655 (1926).
[3]) Trans. Chem. Soc. **123**, 1223 (1923).

Weil diese Flüssigkeiten dem Siedeapparat entnommen wurden, sind sie zweifellos zu betrachten als intensiv getrocknete Flüssigkeiten, von welchen ein kleiner Teil abdestilliert war, denn bei den Siedeversuchen wird immer ein kleiner Teil durch das in das Quecksilber getauchte Kapillarrohr entweichen können. Wie dem auch sei, das Resultat ist von grosser Bedeutung und stützt die gegebene Erklärung.

Das Resultat dieser Versuche ist also die Feststellung, dass ganz nach unserer Vermutung bei intensiver Trocknung die inneren Umsetzungen bei zunehmendem Trocknungsgrad immer stärker verzögert werden, was schliesslich wahrscheinlich zu einem vollständigen Stillstand dieser Umsetzungen führt.

Während dieses Prozesses tritt im allgemeinen eine Verschiebung des inneren Gleichgewichts ein, so dass in dem schliesslich entstandenen Gemisch die Zusammensetzung eine andere ist als in dem nicht intensiv getrockneten Stoff.

Wir wollen uns jetzt dem kristallisierten Zustand zuwenden. Einleitend möchte ich bemerken, dass die Theorie der Allotropie besagt, dass jede Phase, also auch die feste Phase, eines sogenannten einfachen Körpers aus verschiedenen Molekülarten besteht[1]).

Was den Begriff Molekül in der festen Phase anbelangt, so sei verwiesen auf Seite 220 der „Theorie der Allotropie", wo gezeigt wird, dass wir dann von Molekülen sprechen können, wenn die Bindungskräfte zwischen einer bestimmten Anzahl Atomen sich so stark zeigen, dass sich Gruppen oder Komplexe von Atomen physikalisch unterscheiden lassen.

Die feste Phase einer sogenannten einfachen Substanz ist also ein Mischkristall, aber ein Mischkristall in innerem Gleichgewicht. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit, womit das innere Gleichgewicht sich in den verschiedenen Aggregatzuständen einstellt, eine sehr charakteristische Eigenschaft der sogenannten einfachen Substanzen zu sein scheint, so dass wir von mehr oder weniger schnellen Substanzen sprechen können. Schnelle Substanzen können sehr rasche Änderungen von Temperatur, Druck usw. erleiden, ohne aus ihrem inneren Gleichgewicht zu kommen, während weniger rasche oder langsame Substanzen leicht in ihrem inneren Gleichgewicht gestört werden können.

[1]) Mit inbegriffen sind die Moleküle und ihre Dissoziationsprodukte (siehe die „Theorie der Allotropie", Seite 2), wobei im Kristall „ein Gemisch von Ionenbindung und Atombindung vorliegt" (J. Franck und Kuhn, Zeitschr. f. Physik **43**, 170 (1927).

Durch diese Überlegungen wurde schon für die im Anfang dieser Abhandlung genannten, bei violettem Phosphor beobachteten Erscheinungen eine Erklärung gefunden.

Violetter Phosphor ist eine träge kristallisierte Substanz, also eine träge Mischkristallphase, und infolgedessen wird eine fraktionierte Verdampfung bei relativ niedriger Temperatur verursachen, dass der Rückstand ärmer an der mehr flüchtigen Molekülart wird und dass der Dampfdruck sinkt.

Eine andere Erscheinung, welche bei festen Stoffen konstatiert und bereits im Anfang erwähnt wurde, ist die, dass in einigen Fällen gezeigt werden kann, dass die Lage des Schmelzpunktes und des Umwandlungspunktes von der Vorgeschichte der Substanz abhängig ist. Es leuchtet ein, dass es bei Temperaturänderung unter konstantem Druck von der Geschwindigkeit, mit der sich das innere Gleichgewicht einstellt und von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung abhängen wird, ob praktisch immer inneres Gleichgewicht herrscht. Wenn die Temperatur sich so rasch ändert, dass inneres Gleichgewicht sich nicht erhalten kann, so werden Zustände auftreten, welche ausser innerem Gleichgewicht sind, also gestörte Zustände, die natürlich nicht stabil sind und die Eigenschaften in diesen Zuständen, wie spezifisches Gewicht, Löslichkeit, Umwandlungspunkt, Schmelzpunkt, Siedepunkt usw., werden von denjenigen der Substanz in innerem Gleichgewicht verschieden sein.

Es ist klar, dass es sehr schwierig und meistens sogar unmöglich sein wird, bei schnellen Substanzen die Komplexität zu zeigen, und weil die meisten Substanzen rasch sind, war es nur in einer kleinen Anzahl Fälle möglich, die Komplexität nachzuweisen. Es leuchtet daher ein, wie wichtig es war, jetzt über ein Mittel verfügen zu können, wodurch eine rasche Substanz nicht nur in eine langsame verwandelt werden kann, sondern schliesslich durch vollkommenes Stillegen der inneren Umsetzungen in ein Gemisch, das für den festen Aggregatzustand eine Mischkristallphase darstellt.

Unter den von uns bis heute studierten festen Stoffen lieferte das Schwefeltrioxyd wohl die meisten beweiskräftigen Resultate[1]). Bei früheren Experimenten, und besonders bei den Untersuchungen von Le Blanc und Rühle[2]), zeigte sich schon, dass die Eigenschaften dieses Körpers mehr oder weniger von der Vorgeschichte abhängig waren. So fanden diese Autoren bei ihren Dampfdruckmessungen,

[1]) Journ. Chem. Soc. **125**, 2554 (1924).

[2]) Sächs. Akad. d. Wiss. in Leipzig **74**, 106 (1922); **75**, 58 (1923).

dass zwischen 0° und 20° bei jeder Temperatur willkürlich Dampfdrucke zwischen 20 und 195 mm *Hg* realisiert werden konnten, und sie nannten darum Schwefeltrioxyd ein „chemisches Chamäleon".

Die *P-T*-Figur, in der die gesamten Resultate angegeben sind, gleicht darum auch einer Milchstrasse von Punkten. Doch meinten Le Blanc und Rühle vier Gruppen unterscheiden zu können und daher schliessen sie auf die Existenz von vier Modifikationen. Bei den Untersuchungen, welche ich mit meinem Mitarbeiter, Herrn P. Schoenmaker, ausführte, stellte sich, wie schon erwartet wurde[1]), heraus, dass die von unseren Vorgängern erhaltenen merkwürdigen Resultate dem Umstand zugeschrieben werden mussten, dass bei sorgfältiger Vakuumdestillation von Schwefeltrioxyd ein Präparat von einem hohen Trocknungsgrad erhalten wird, weil das Schwefeltrioxyd sehr stark hygroskopisch ist und die kleinen Mengen Wasser im Rückstand bleiben. Darum habe ich Schwefeltrioxyd ebenso wie Phosphorpentoxyd eine Substanz mit grossem Selbsttrocknungsvermögen genannt. Nun ist zwar das Selbsttrocknungsvermögen von Schwefeltrioxyd nicht so gross wie das von Phosphorpentoxyd, denn dieser Stoff ist die hygroskopischste Substanz, welche wir kennen, doch ist der Trocknungsgrad des destillierten Schwefeltrioxyds schon so gross, dass die inneren Umwandlungen sehr langsam stattfinden, so dass noch bei ziemlich langsamem Arbeiten die Eigenschaften dieses Stoffes von der Vorgeschichte abhängig sind.

Doch stellte sich heraus, dass die Lage des unären Systems genau bestimmt werden kann, wenn man bei jeder Temperatur die Einstellung des inneren Gleichgewichts abwartet.

So wurde gefunden, dass nicht vier, sondern drei in Verhältnis der Monotropie stehende Modifikationen des Schwefeltrioxyds existieren, nämlich:

eine eisartige Modifikation, α . . . Schmelzpunkt = 16·8°,
eine niedrigschmelzende asbestartige Modifikation, β . . . . . Schmelzpunkt = 32·5°,
und eine hochschmelzende asbestartige Modifikation, γ . . . . . Schmelzpunkt = 62·2°.

Sodann haben wir das reine Schwefeltrioxyd auch noch intensiv getrocknet. Nach zwei bis vier Monaten intensivem Trocknen mittels frisch destilliertem Phosphorpentoxyds wurde eine Substanz erhalten, welche sich, besonders unterhalb 25°, vollkommen wie ein Gemisch

[1]) Journ. Chem. Soc. **128**, 1180, 1603 (1926).

verhielt, so dass sogar ein Teil des Pseudosystems studiert werden konnte. Wir wollen hier aber nicht weiter darauf eingehen und nur auf die Originalliteratur verweisen[1]).

Eins der Resultate, welche das Studium des Systems SO_3 lieferte, sei hier aber noch mitgeteilt.

Die hochschmelzende asbestartige Modifikation hat bei 50°, in innerem Gleichgewicht, einen Dampfdruck von 650 mm *Hg*. Als diese Modifikation intensiv getrocknet bei 50° einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde, stellte sich heraus, dass der Dampfdruck des Rückstandes bis auf 37 mm *Hg* gesunken war. Und während der Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck, bei innerem Gleichgewicht, bei 62·2° und 174·3 cm *Hg* liegt, fing die oben genannte Substanz mit dem anormal niedrigen Dampfdruck erst bei 88·8° und 227 cm *Hg* zu schmelzen an. Später gelang es sogar, durch fraktionierte Destillation der intensiv getrockneten Substanz einen Rückstand zu erhalten, der erst bei 95° und 238·8 cm *Hg*, das ist also bei einer 33° höheren Temperatur, zu schmelzen begann.

Dieses Resultat war sehr wichtig, weil hieraus folgt, dass die hier betrachtete feste Phase des Schwefeltrioxyds sich verhält wie eine gewöhnliche Mischkristallphase von zwei oder mehr Komponenten, die sich durch ihre Flüchtigkeit erheblich voneinander unterscheiden.

Weiter folgt hieraus natürlich, dass die nicht intensiv getrocknete feste Phase ebenfalls eine Mischkristallphase ist, aber eine Mischkristallphase mit inneren Umsetzungen. Es sei hier bemerkt, dass, obwohl in dem intensiv getrockneten Schwefeltrioxyd die inneren Umsetzungen unterhalb 25° vollkommen stillgelegt sind, oberhalb dieser Temperatur auch in der intensiv getrockneten Substanz noch merklich Umsetzungen stattfinden. Die oben genannten Effekte der fraktionierten Destillation gingen denn auch bei z. B. 50° wieder mit der Zeit zurück, aber es dauerte viele Monate, bisweilen ein Jahr, ehe der ursprüngliche Dampfdruck sich praktisch wieder eingestellt hatte.

Es wäre natürlich sehr interessant gewesen, wenn wir die Zustände mit anormal niedrigem Dampfdruck, unter 25°, also bei Temperaturen, wo die inneren Umsetzungen wirklich stillgelegt sind, mittels *X*-Strahlen hätten untersuchen können. Es stellte sich aber heraus, dass alle Röntgenogramme vollkommen identisch waren. Ob wir die hochschmelzende Modifikation in innerem Gleichgewicht studierten oder eine Substanz, welche durch fraktionierte Destillation des intensiv ge-

[1]) Loc. cit.

trockneten Stoffes einen anormal niedrigen Dampfdruck zeigte, bei Zimmertemperatur bestrahlt erhielten wir immer das gleiche Röntgenogramm. Es waren nun zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder die Röntgenuntersuchungen versetzen uns noch nicht in die Lage, die Unterschiede zwischen den genannten Zuständen anzugeben oder die *X*-Strahlen bringen den intensiv getrockneten Stoff mit ziemlich grosser Geschwindigkeit wieder in inneres Gleichgewicht, so dass tatsächlich stets derselbe Zustand untersucht worden ist. Um dies zu prüfen, wurde mit einem besonders für diesen Zweck konstruierten Dampfdruckapparat mit Glasfederindikator ein Versuch ausgeführt[1]).

Es war schon von uns gefunden worden, dass bei 19·7° der Dampfdruck der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation in innerem Gleichgewicht 46·4 mm *Hg* betrug, und nun wurde obengenannter Apparat, der ein Kapillare von 0·01 mm Wandstärke zur Röntgenaufnahme enthielt, mit der intensiv getrockneten hochschmelzenden asbestartigen Form beschickt, welche darauf einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bei diesem Prozess wurde ein Rückstand erhalten, der bei 19·7° einen Dampfdruck von nur 10 mm *Hg* zeigte. Weil nun die Temperatur unterhalb 25° lag, blieb dieser anormal niedrige Dampfdruck konstant. Wenn aber diese Substanz, die sich in obengenannter Kapillare befand, der Wirkung von Kupfer-K_α-Strahlung ausgesetzt wurde, stieg der Dampfdruck. Nach einer Stunde war der Dampfdruck schon mehr als doppelt, nach vier Stunden mehr als viermal so gross und nach zehn Stunden war der Dampfdruck 46·3 mm *Hg* und änderte sich bei längerer Bestrahlung nicht mehr. Dieser Dampfdruck ist praktisch dem Dampfdruck des Körpers im inneren Gleichgewicht gleich, so dass man annehmen kann, dass der innere Chemismus, welcher durch intensives Trocknen getötet worden war, durch Bestrahlung mit *X*-Strahlen wieder zum Leben erweckt wurde, so dass unter dem Einfluss dieser Bestrahlung, ungeachtet der intensiven Trocknung der Substanz ein inneres Gleichgewicht sich einstellte. Zwar war es sehr interessant, diesen Einfluss der *X*-Strahlen zu konstatieren, aber es war doch bedauerlich, dass die Röntgenanalyse hier versagte.

Die in dieser Abhandlung besprochenen Erscheinungen zeigen die Komplexität einiger sogenannten einfachen Substanzen und wir dürfen erwarten, dass andere Stoffe in intensiv getrocknetem Zustand ebenfalls diese Komplexität zeigen werden, denn die Komplexität ist ohne Zweifel eine allgemeine Erscheinung.

[1]) Journ. Chem. Soc. **128**, 1603 (1926).

Während die hier besprochenen Erscheinungen von dem Standpunkt der alten Betrachtungsweise über Allotropie vollkommen unerklärbar sind, gibt unsere Theorie der Allotropie eine äusserst einfache und rationelle Erklärung. Man kann sogar behaupten, dass die Möglichkeit der beobachteten Erscheinungen sofort aus den Prinzipien, worauf diese Theorie beruht, folgt.

Es sei hier noch daran erinnert, dass diese Theorie unter anderem zeigt, dass selbst in dem einfachsten Fall die Dampfdruck- und Schmelzkurven von einer sogenannten einfachen Substanz einem räumlichen Diagramm (*P-T*-Zusammensetzung) zugehören, in dem die zwei verschiedenen Molekülarten die Komponenten bilden. Die obengenannten Kurven haben in diesem räumlichen Diagramm eine ausgezeichnete Lage, weil sie sich auf die Phasen beziehen, welche in innerem Gleichgewicht stehen; übrigens gibt das Diagramm das ganze Gebiet des sogenannten einfachen Stoffes wieder. Und wenn die Substanz vollkommen getrocknet ist und die inneren Umsetzungen stillgelegt sind, dann wird man dieses ganze Gebiet studieren können. Ist der erforderliche Trocknungsgrad noch nicht völlig erreicht, und sind die inneren Umsetzungen nur stark verzögert, dann wird der Versuch uns doch in vielen Fällen schon den Typus des räumlichen Diagramms erkennen lassen. Was die Ursache des Auftretens der verschiedenen Molekülarten anbelangt, so ist schon früher betont worden, dass diese oft in der Existenz von verschiedenen Atomarten gesucht werden[1]) muss, und es ist darum von Interesse, dass Physiker in der letzten Zeit auf ganz anderem Wege zu demselben Resultat geführt worden sind[2]).

Schliesslich sei, um Missverständnissen vorzubeugen, die Aufmerksamkeit noch auf folgendes gelenkt. In der letzten Zeit sind Untersuchungen publiziert worden über den Einfluss von „Spuren" Wasser auf verschiedene Eigenschaften von Stoffen, wie z. B. auf die Löslichkeit. Es wird genügen, hier darauf hinzuweisen, dass diese Untersuchungen Stoffe betreffen, welche viel tausendmal grössere „Spuren" Wasser enthalten als in den von uns untersuchten Fällen von intensiver Trocknung, so dass diese Untersuchungen sich auf ein ganz anderes Gebiet beziehen.

Ein anderer Umstand, welcher ein Missverständnis verursachen kann, ist folgender.

Obwohl nur zwei Modifikationen bei der Umwandlungstemperatur stabil existieren können, kommt es oft vor, dass durch Verzögerung

[1]) Ber. Sächs. Akad. Leipzig **75**, 58 (1923).

[2]) Siehe W. J. de Haas, Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen **35**, 221. Amsterdam 1926.

der Umwandlung der einen festen Phase in die andere eine oder mehrere mestabile Modifikationen, neben der stabilen, über ein ziemlich grosses Temperaturintervall auftreten. In diesem Fall ist die feste Substanz nicht eine homogene feste Phase, sondern ein heterogenes System, eine heterogene Mischung oder ein Konglomerat von zwei oder mehr Modifikationen, von denen nur eine stabil ist.

Diese Erscheinung ist, wie gesagt, einer Verzögerung der Umwandlung der einen Modifikation in die andere zuzuschreiben und ist schon sehr lange bekannt.

Dass physikalische Konstanten von Elementen und Verbindungen im festen Aggregatzustand dadurch fehlerhaft sein können, ist evident, und deshalb ist das Studium dieser Verzögerungserscheinungen in dieser Hinsicht nicht ohne Bedeutung. Sie sagen uns aber selbstverständlich nichts über das Wesen der Allotropie aus und deshalb hat das Studium dieser Verzögerungserscheinungen nichts mit den Untersuchungen zur Prüfung der Theorie der Allotropie zu tun.

Kehren wir wieder zu unserem Gegenstand zurück, so möchte ich noch bemerken, dass die hier gegebenen Betrachtungen genügen, um zu zeigen, dass jetzt sich die Einsicht Bahn gebrochen hat, dass gerade das tiefere Studium der sogenannten einfachen Körper zu einer bedeutungsvollen Vermehrung unserer chemischen Kenntnis führen wird, obwohl man noch vor einer Anzahl von Jahren meinte, dass diese im grossen Ganzen vollständig untersucht wären und dass neue Gesichtspunkte nur beim Studium komplizierter Systeme erhalten werden könnten.

Schliesslich sei einer der vielen wichtigen Punkte noch besonders hervorgehoben.

Betrachten wir einen Augenblick eine Substanz wie Benzol, die durch intensive Trocknung in ein gewöhnliches Gemisch verwandelt wird. Benzol ist eine der vielen Substanzen, von denen in nichtintensiv getrocknetem Zustand verschiedene physikalische Konstanten, wie kritischer Punkt, Schmelzpunkt, Dampfdruck, spezifisches Gewicht usw. genau bestimmt worden sind.

Jetzt wissen wir, dass diese physikalischen Konstanten sich nicht auf reine Substanzen, sondern auf Substanzen, die durch äusserst geringe Spuren Wasser verunreinigt sind, beziehen.

Vor dem Bekanntwerden der Erscheinungen, die in dieser Abhandlung besprochen worden sind, würde man dieser Bemerkung wenig Wert beigelegt und geantwortet haben, dass eine so ausserordentlich kleine Verunreinigung keinen merklichen Einfluss haben kann und deshalb zu vernachlässigen sei. Dies ist vollkommen richtig, wenn man

über Verunreinigungen im allgemeinen spricht, aber jetzt wissen wir, dass Wasser ein ganz besonderer Verunreiniger ist, denn wenn man die letzten Spuren dieses Verunreinigers entfernt, so verwandelt sich ein sogenannter einfacher Stoff, wie Benzol, in ein gewöhnliches Gemisch und die mit grosser Genauigkeit bestimmten physikalischen Konstanten sind dann gar nicht mehr gültig und haben also für die wirklich reine Substanz keine Bedeutung mehr. Auch in dieser Hinsicht wird also durch die neue Theorie ein interessantes Gebiet für experimentelle Forschung eröffnet.

In Zukunft werden die sogenannten einfachen Substanzen wirklich gereinigt werden, d. h. man wird sie auch intensiv trocknen. Die erhaltenen Mischungen wird man in ihre Komponenten, d. h. in die verschiedenen Molekülarten spalten. Man wird das System, welches die Komponenten darstellt, untersuchen und die Lage des unären Systems darin bestimmen, und was auch wichtig ist, man wird die Eigenschaften der verschiedenen Molekülarten studieren können, der Molekülarten, die durch intensive Trocknung das Reaktionsvermögen verloren haben, das durch äusserst geringe Spuren Wasser und vielleicht auch durch Spuren anderer Stoffe wieder geweckt werden kann. So wird dieses Studium wahrscheinlich auch zu einer tieferen Einsicht in das Reaktionsvermögen führen.

Amsterdam, Labor. f. allgem. u. anorg. Chemie d. Univ.
6. Juni 1927.

Über die Dissoziationskonstanten des α- und des β-Alanins und über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen beider Isomere.

Von

Alexander Bork.

(Aus dem Medizinisch-Chemischen Laboratorium der 1. Moskauer Staatsuniversität. Vorstand: Prof. Dr. Wl. Gulewitsch.)

(Mitgeteilt am 26. Mai 1927 in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Gesellschaft der Freunde der Naturwissenschaften in Moskau.)

(Eingegangen am 4. 7. 27.)

Das β-Alanin (β-Aminopropionsäure) ist das Hydrolyseprodukt des von Gulewitsch aus Liebigs Fleischextrakt isolierten natürlichen Dipeptids Alanyl-Histidin, welchem er den Namen Carnosin gab. β-Alanin ist die einzige bis jetzt im Organismus aufgefundene Aminosäure, bei der sich die Aminogruppe nicht in α-Stellung befindet. Die Bestimmung seiner Dissoziationskonstanten hatte den Zweck, den Einfluss der β-Stellung der Aminogruppe auf die beiden Dissoziationskonstanten durch Vergleich derselben mit den Dissoziationskonstanten des α-Alanins festzustellen. Ausserdem glaubte ich einige Anhaltspunkte für meine weitere Arbeit am Carnosin zu gewinnen.

Ich wandte zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten des β-Alanins die Bredig-Walkersche[1]) Methode an, da die Dissoziationskonstanten des α-Alanins von Winkelblech[2]) auch nach dieser Methode bestimmt wurden. Die Bredig-Walkersche Methode beruht darauf, dass die salzsauren und die Natriumsalze der Aminosäuren in wässeriger Lösung bedeutend hydrolysiert sind. Die äquivalente Leitfähigkeit des hydrolytisch zersetzten Salzes der Aminosäure ist dann:

$$M_v = (1 - x)\,\mu_v + x\,\mu_{HCl,\ NaOH};$$

hierin bedeutet:

---

[1]) Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 319. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 321.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 546.

x den hydrolytisch zerfallenen Bruchteil des Salzes,

M_v die gemessene äquivalente Leitfähigkeit des reinen hydrolytisch gespaltenen Salzes bei der Verdünnung v,

μ_v die äquivalente Leitfähigkeit des Salzes in der Voraussetzung, dass dasselbe überhaupt nicht hydrolysiert wäre. Bei nicht zu starker Hydrolyse kann μ_v durch Zurückdrängung derselben nach Bredig[1]) experimentell bestimmt werden.

$\mu_{HCl,\ NaOH}$ die molekulare Leitfähigkeit der freien Salzsäure bzw. Natronlauge, d. h. diejenige Leitfähigkeit, welche erreicht werden würde, wenn das entsprechende Salz vollständig hydrolysiert wäre.

Aus dieser Gleichung lässt sich $x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl,\ NaOH} - \mu_v}$ bestimmen.

Durch Einsetzung der erhaltenen x-Werte in die Hydrolysegleichung:

$$\frac{(1-x)v}{x^2} = \frac{k}{k_w}$$

können wir den Quotienten $\frac{k}{k_w}$ bestimmen, welcher angibt, wievielmal die Aminosäure als Säure oder Base „stärker" ist als Wasser. Kennt man die Dissoziationskonstante des Wassers k_w, so lassen sich auch die beiden Dissoziationskonstanten k_s und k_b der Aminosäure ermitteln.

Nach Bjerrum[2]) sind die aliphatischen Aminosäuren in undissoziiertem Zustand fast ausschliesslich als salzartige Zwitterionen $^+NH_3RCOO^-$ vorhanden; dadurch werden k_s und k_b zu Hydrolysenkonstanten. Die wahren Dissoziationskonstanten sind dann:

$$K_S = \frac{k_w}{k_b} \quad \text{und} \quad K_B = \frac{k_w}{k_s}.$$

Ich führte meine Messungen nach der von Kohlrausch angegebenen Methode aus[3]). Die Temperatur war 25·0° (± 0·05°). Die Lösungen wurden in geeichten Messkolben durch Versetzen genau abgewogener Mengen freien β-Alanins mit titrierter Salzsäure bzw. Natronlauge bereitet und dann im Leitfähigkeitsgefäss selbst mittels genau auf „Ausfluss" und „Aufnahme" geeichter Pipetten auf die erforderlichen Volumina gebracht. Die Natronlauge wurde aus metallischem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 214 und 198.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 147.

[3]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, IV. Aufl., 1925.

Natrium und Leitfähigkeitswasser kohlensäurefrei hergestellt. Die Widerstandssätze, sowie das Thermometer waren mit Prüfungsscheinen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt versehen. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde nach jeder Verdünnungsreihe mit wiederholt erneuerten Chlorkaliumlösungen bestimmt und blieb während der Versuche innerhalb Fehlergrenzen (0·1 — 0·2%) konstant. Da sämtliche Messungen in offenem Gefäss ausgeführt wurden, liess ich das Leitfähigkeitswasser vor der Bestimmung seiner spezifischen Leitfähigkeit im Laufe von einer Stunde im offenen Kolben, bloss mit Filtrierpapier bedeckt, stehen. Die spezifische Leitfähigkeit des so vorbereiteten Wassers betrug dann $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6} - 2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Nur bei dem für die Bestimmung der Reinheit des β-Alaninpräparates benutzten Wasser war $x = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Die Leitfähigkeit des Wassers wurde nur im Falle der Prüfung des β-Alaninpräparates auf seine Reinheit und bei der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit der nichthydrolysierten Salze in Abzug gebracht.

Das von mir in Arbeit genommene β-Alanin wurde seinerzeit von Gulewitsch synthesiert und stellte ein ausserordentlich reines Präparat vor. Ein zweites vor kurzem in unserem Laboratorium von L. Broude hergestelltes Präparat diente zur Kontrolle, die innerhalb Fehlergrenzen genau übereinstimmend ausfiel.

Für die Überlassung der Präparate bin ich sowohl Herrn Prof. Dr. Wl. Gulewitsch, als auch Herrn Dr. L. Broude zu innigem Dank verpflichtet.

Bei der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit des freien β-Alanins erhielt ich folgende Werte:

Tabelle 1.

v	μ_v gemessen	μ_v Wasser	μ_v β-Alanin
8	0·15	0·02	0·13
16	0·17	0·05	0·12
32	0·23	0·09	0·14
64	0·36	0·19	0·17
128	0·67	0·37	0·30
256	0·99	0·74	0·25
512	1·75	1·48	0·27
1024	3·31	2·97	0·34

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die Leitfähigkeit des β-Alanins sehr gering ist.

Ich fand für die Dissoziationskonstanten des β-Alanins folgende Werte:

$$k_s = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-11}, \text{ bzw. } K_B = 10^{-3{\cdot}88},$$
$$k_b = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-11}, \text{ bzw. } K_S = 10^{-3{\cdot}56}.$$

Die Tabellen 2 und 3 enthalten meine Messungen der *Na*- und *HCl*-Salze des β-Alanins, die Tabellen 4 und 5 diejenigen von Winkelblech der *Na*- und *HCl*-Salze des α-Alanins. Winkelblechs Messungen sind noch in reziproken Siemens-Einheiten gegeben; ich habe sie sämtlich in reziproke Ohm umgerechnet.

Tabelle 2. β-Alanin. *HCl*-Salz.

v	M_v	μ_v		μ_{HCl}	$100\,x$	$\frac{k_b}{k_w}$
32	125·3		97·8	401	9·07	3537
64	139·2	101·0	101·0	406	12·52	3569
128	156·4	104·9	104·2	411	17·01	3670
256	177·5		106·3	414	23·14	3675
512	203·8		108·5	416	30·99	3679
1024	236·3		109·5	417	41·24	3539
		$\mu_\infty = 112{\cdot}7$			$a' = 37{\cdot}5$	3611

$k_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$ [1]; $k_b = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$; $K_S = 10^{-3{\cdot}56}$.

Mit Alkohol gefällt ergab das Präparat genau dieselben Werte.

Tabelle 3. β-Alanin. *Na*-Salz.

v	M_v	μ_v		μ_{NaOH}	$100\,x$	$\frac{k_s}{k_w}$
32	80·9		70·9	225	6·49	7106
64	87·6	74·1	74·1	226	8·89	7383
128	94·8	77·4	77·3	225	11·85	8037
256	102·6		79·4	220	16·50	7851
512	110·6		81·5	212	22·30	8001
1024	118·4		82·6	199	30·76	7495
		$\mu_\infty = 85{\cdot}8$				7645

$k_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$; $k_s = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-11}$; $K_B = 10^{-3{\cdot}88}$.

Zur Zurückdrängung der Hydrolyse benutzte ich auf $^1/_{64}$ Mol des entsprechenden Salzes beim *HCl*-Salz $^1/_8$ Mol, beim *Na*-Salz $^1/_{16}$ Mol freien β-Alanins.

[1] Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Teil I, 1922, S. 23.

Tabelle 4. α-Alanin. *HCl*-Salz (Winkelblech).

v	M_v	μ_v		$100\,x$	$\frac{k_b}{k_w}$
32	177·0		113·2	23·7	(434)
64	212·2		116·4	34·7	348
128	251·8	120·3	119·6	46·8	311
256	293·9	121·4	121·7	59·7	290
512	332·8	124·5	123·8	71·3	289
1024	362·8		124·9	80·0	321
			$\mu_\infty = 128{\cdot}1$	$a' = 52{\cdot}9$	320

$k_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$; $k_b = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$; $K_S = 10^{-2{\cdot}50}$.

Tabelle 5. α-Alanin. *Na*-Salz (Winkelblech).

v	M_v	μ_v		$100\,x$	$\frac{k_s}{k_w}$
32	75·3		72·8	1·66	$114 \cdot 10^3$
64	80·4	76·8	76·0	2·87	$75 \cdot 10^3$
128	85·4	79·3	79·2	4·13	$72 \cdot 10^3$
256	91·4	81·5	81·3	6·91	$50 \cdot 10^3$
512	98·3	84·1	83·4	10·9	$39 \cdot 10^3$
1024	106·1		84·5	17·3	$28 \cdot 10^3$
			$\mu_\infty = 87{\cdot}7$		$75 \cdot 10^3$

$k_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$; $k_s = 9{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$; $K_B = 10^{-4{\cdot}87}$.

Winkelblech hat die Basenkonstante des α-Alanins nach Walker[1]) durch Äthylazetatkatalyse, die Säurekonstante nach Shields[2]) aus der Geschwindigkeit der Esterverseifung durch das Natriumsalz überprüft. Bei der kleinen Hydrolyse des Natriumsalzes hat er auf beiden Wegen nur annähernd richtige Werte erreichen können. Michaelis[3]) gibt Winkelblechs Konstanten als $k_s = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$ und $k_b = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$ an. Genau dieselben Grössen finden wir bei Kanitz[4]), jedoch ohne Angabe des Autors, sowie in Landolts[5]) Tabellen. Bjerrum (loc. cit.) gibt die abgeänderten Konstanten in Form von $k_s = 10^{-9{\cdot}72}$ und $k_b = 10^{-11{\cdot}29}$ wieder und berechnet demzufolge $K_S = 10^{-2{\cdot}61}$, $K_B = 10^{-4{\cdot}18}$. Harris[6]) bestimmte die Dissoziationskonstanten des

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 319.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167.
3) Die Wasserstoffionenkonzentration, Teil I, 2. Aufl., 1922, S. 60.
4) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 476 (1906).
5) Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen, IV. Aufl., 1912, S. 1185.
6) Leslie J. Harris, Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B, Bd. 95, Nr. B 670, S. 464 (1923).

α-Alanins mittels elektrometrischer Titration und fand $k_s = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$; $k_b = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$.

Beim Vergleich der x-Werte der Tabellen 2 und 4 sehen wir, dass das salzsaure Salz des β-Alanins bedeutend weniger hydrolysiert ist, als das gleichnamige Salz des α-Alanins. Während für das α-Salz der hydrolysierte Teil $100\,x$ den Wert 23·7 bereits bei $v = 32$ zeigt, erreicht er beim β-Salz annähernd diesen Wert erst bei $v = 256$. Bei $v = 1024$ ist das α-Salz zu 80%, das β-Salz hingegen nur zu etwa 40% hydrolysiert. Dementsprechend ist die Basendissoziationskonstante des β-Alanins bedeutend grösser als diejenige des α-Alanins.

Die umgekehrte Sachlage zeigen die Tabellen 3 und 5: Das *Na*-Salz des β-Alanins ist stärker hydrolysiert als das gleichnamige Salz des α-Alanins. $100\,x$[1]) haben beim β-Salz den Wert 6·49 bei $v = 32$, während der naheliegende Wert von 6·91 beim α-Salz erst bei $v = 256$ erreicht wird. Dementsprechend ist die Säuredissoziationskonstante des β-Alanins viel kleiner als diejenige des α-Alanins[2]).

Dieselbe gegenseitige Änderung der basischen und sauren Funktionen beider Isomere erhalten wir, wenn wir die Konstanten k_s und k_b nach Bjerrum (loc. cit.) als Hydrolysenkonstanten auffassen und in K_S und K_B umrechnen. Hierbei lässt sich die bedeutende Schwächung der Säurefunktion des β-Alanins im Vergleich mit derjenigen des α-Alanins sehr gut dadurch erklären, dass die positiv geladene Ammoniumgruppe durch ihre elektrische Abstossung die Abspaltung des Wasserstoffions um so weniger erleichtern und so die Azidität der Karboxylgruppe um so weniger erhöhen wird, je weiter sie von der Karboxylgruppe entfernt ist[3]):

$$CH_3 . \overset{+}{N}H_3 . CH . COOH = CH_3 . \overset{+}{N}H_3 . CH . \overset{-}{C}OO + \overset{+}{H}$$

$$\overset{+}{N}H_3 . CH_2 . CH_2 . COOH = \overset{+}{N}H_3 . CH_2 . CH_2 . \overset{-}{C}OO + \overset{+}{H}.$$

[1]) Ein Vergleich der 100 x-Werte kann trotz der mangelhaften Konstanz der $\frac{k_s}{k_w}$-Werte beim α-Alaninnatrium doch angestellt werden, da dieselbe bei der sehr schwachen Hydrolyse dieses Salzes schon durch sehr geringe Änderungen in den 100 x-Werten hervorgerufen wird.

[2]) Auch wenn wir die abgeänderten Werte $k_s = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$ und $k_b = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$ des α-Alanins unseren Betrachtungen zugrunde legen, bleiben dieselben Beziehungen bestehen. Dies ist auch direkt aus den M_v-Werten beider Isomere ersichtlich. Dieselben sind bei dem *Na*-Salz des β-Alanins bereits bei $v = 32$ um 7% höher als bei dem gleichnamigen Salz des α-Alanins und steigen auch ausserdem mit der Verdünnung stärker an. Das salzsaure α-Alanin weist M_v-Werte auf, die diejenigen des gleichnamigen β-Salzes bedeutend übertreffen und bei $v = 1024$ der Molleitfähigkeit der freien Salzsäure sehr nahe kommen, während M_{1024} des β-Salzes weit zurückbleibt.

[3]) Bjerrum, loc. cit.

Bredig[1]) und Winkelblech[2]) machten auf die „auffallende Erscheinung“ bei den von ihnen untersuchten Aminosäuren aufmerksam, dass die stärkere Säure zugleich die stärkere Base sein kann. Beim Vergleich des β-Alanins mit dem α-Alanin stossen wir gerade auf das entgegengesetzte Verhältnis: β-Alanin ist die schwächere Säure, aber die stärkere Base, als α-Alanin.

Wenn wir in Bjerrums Tabelle (loc. cit.) die Säure- und die Basendissoziationskonstante der einzelnen α-Aminosäuren betrachten, so bemerken wir, dass stets, wie dies auch bei dem α-Alanin der Fall ist, die Säuredissoziationskonstante etwa 100mal grösser ist als die entsprechende Basendissoziationskonstante. Beim β-Alanin hingegen sind beide Dissoziationskonstanten von derselben Grössenordnung, wobei die Säurekonstante die Basenkonstante nur zweimal übertrifft.

Nach einer Beobachtung von Michaelis[3]) „scheinen Ampholyte, bei denen $k_s \cdot k_b = k_w$, und erst recht solche mit noch grösserem $k_s \cdot k_b$ in der Natur nicht vorzukommen“. Für das β-Alanin ist $k_s \cdot k_b = 10^{-20.35}$, also zwar etwa 10mal grösser als bei den α-Aminosäuren, aber doch bedeutend kleiner, als k_w.

Um die Möglichkeit zu haben, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen der salzsauren Salze beider Isomere zu vergleichen, stellte ich einen besonderen Versuch zur Ermittelung der μ_v-Werte des salzsauren α-Alanins an, da Winkelblechs Säure um fast 5% niedrigere Molleitfähigkeit als die meinige zeigt[4]). Ich verwandte hierzu ein von Herrn Professor Dr. Wl. Gulewitsch erhaltenes und mir gütigst überlassenes, zu etwa 50% optisch aktives Präparat, welches nach einmaligem Umkristallisieren durch Fällung mit Alkohol nur ganz geringe Leitfähigkeit aufwies. Zur Zurückdrängung der Hydrolyse benutzte ich $^1/_2$ Mol freien α-Alanins auf $^1/_{64}$ Mol salzsauren α-Alanins. Die Zurückdrängung der Hydrolyse gelang bei weitem nicht, was ja bei der bedeutend stärkeren Hydrolyse des α-Salzes im Vergleich zum β-Salz, wo doch auch schon $^1/_8$ Mol Überschuss an freiem β-Alanin verwendet wurde, zu erwarten war. Ich erhielt folgende μ_v-Werte:

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 33 (1899).
[2]) Loc. cit. 561.
[3]) Loc. cit. S. 55.
[4]) Winkelblech gibt die Molleitfähigkeit seiner für das salzsaure α-Alanin benutzten Salzsäure nicht an. Aus Tabelle 4 berechne ich hierfür:

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v	382	392	402	410	417	422 rez. Ohm.

v	64	128	256	512	1024
μ_v	93·6	103·5	113·5	127·1	147·9.

Eine weitere Zurückdrängung der Hydrolyse durch grösseren Zusatz von freiem α-Alanin unterliess ich.

Aus obigen Werten und auf Grund analoger Bestimmungen am β-Alanin, sowie einer zweiten Messung am α-Alanin[1]) schätze ich $\mu_{32} = 86{\cdot}0$ rez. Ohm, während Winkelblech hierfür 113·2, d. h. einen um etwa 30% höheren Wert angibt. Nach seinen in der ersten Kolumne der μ_v-Werte verzeichneten experimentell erhaltenen Zahlen zu urteilen, dürfte er die Hydrolyse fast vollständig zurückgedrängt haben.

Winkelblech hat augenscheinlich mit einem razemischen Präparat gearbeitet, während mein Präparat zu etwa 50% optisch aktiv war. Ich war daher geneigt, die grosse Abweichung der Verschiedenheit beider Präparate zuzuschreiben. Dem widersprach jedoch die Tatsache, dass die razemische und die beiden optisch aktiven Weinsäuren genau ein und dieselbe Dissoziationskonstante ($9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$) haben[2]). Ferner schreibt Walker[3]): „Nicht so sicher bekannt ist die Summe der Beweglichkeiten des Kations und des Anions (Cl'). Die von Winkelblech in diesem Falle und in ähnlichen angenommenen Beweglichkeiten für das Kation sind nach meiner Meinung erheblich überschätzt... Vermutlich wurden die Werte auf dieselbe Weise erhalten, welche für andere Substanzen benutzt wurde, nämlich durch Messung des Leitvermögens des Hydrochlorids in Gegenwart eines Überschusses der Base. Wegen der sehr bedeutenden Hydrolyse dieser Stoffe in wässeriger Lösung müssen die bei den untersuchten Verdünnungen erhaltenen Werte für μ etwas zu hoch sein und infolgedessen ist die Beweglichkeit des Kations zu hoch geschätzt." Trotzdem stellte ich einen besonderen Versuch zur Bestimmung der M_v-Werte des hydrolysierten salzsauren Salzes meines α-Alanins an. Sämtliche Werte fielen um etwa 11 Einheiten höher aus, als die entsprechenden Werte bei Winkelblech. Für M_{32} macht die Differenz etwa 7% aus. Da

[1])

	$v =$	64	128	256
α-Alanin ($^1/_{32}$ Mol Alanin + $^1/_{64}$ Mol Salz)	$\mu_v =$	135·9	166·4	207·6
β-Alanin (Salz ohne Zusatz von Alanin)	$\mu_v =$	139·2	156·4	177·5
β-Alanin ($^1/_{32}$ Mol Alanin + $^1/_{32}$ Mol Salz)	$\mu_v =$	107·7	115·3	126·7
β-Alanin ($^1/_{32}$ Mol Alanin + $^1/_{64}$ Mol Salz)	$\mu_v =$	104·6	110·1	117·4
β-Alanin ($^1/_8$ Mol Alanin + $^1/_{64}$ Mol Salz)	$\mu_v =$	101·0	104·9	108·6.

[2]) Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen, IV. Aufl., 1912, S. 1151.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 82.

nun Winkelblechs Säure um etwa 5% schwächer war, als die meinige, so glaube ich, dass meine M_v-Werte mit den seinigen genügend übereinstimmen dürften.

Aus meinen Messungen berechne ich (Tabelle 6) für α-Alanin $\frac{k_b}{k_w} = 200$ mit einer Genauigkeit von $+4\%$ bis -5%, während bei Winkelblech der eingeklammerte Wert (434) eine Abweichung vom Mittel um $+35\%$ zeigt.

Tabelle 6. α-Alanin. *HCl*-Salz.

v	M_v	μ_v	μ_{HCl}	$100\,x$	$\frac{k_b}{k_w}$
32	189·5	86·0	401	32·86	199
64	224·3	89·2	406	42·64	202
128	262·9	92·4	411	53·51	208
256	303·3	94·5	414	65·35	208
512	343·3	96·7	416	77·23	195
1024	373·1	97·7	417	86·25	189
	$\mu_\infty = 100{\cdot}9$		$a' = 25{\cdot}7$		200

$k_w = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-14}$; $k_b = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$; $K_S = 10^{-2{\cdot}30}$.

Genau denselben Wert $k_b = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$ fand Harris (loc. cit.) mittels elektrometrischer Titration.

Für μ_∞ erhalte ich 100·9 rez. Ohm, woraus sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu 25·7 ergibt, die Wanderungsgeschwindigkeit des *Cl'*-Ions zu 75·2 angenommen[1]). Aus Winkelblechs Messungen berechne ich $a' = 52{\cdot}9$. Es ist aber doch schwer anzunehmen, dass das α-Alaninkation fast gleiche Wanderungsgeschwindigkeit mit dem *Na'*-Ion besitzen könne; eher könnte man erwarten, dass dieselbe dem Minimalwert von etwa 20[2]) der Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen naheliegen muss.

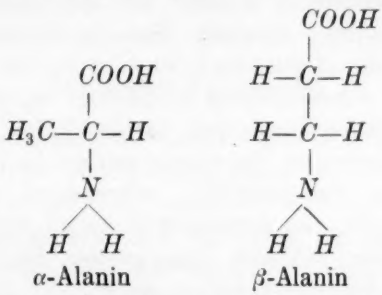
Aus $\mu_\infty = 112{\cdot}7$ rez. Ohm ergibt sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations des salzsauren β-Alanins zu 37·5, also um rund 45% höher, als diejenige für das α-Alaninkation ermittelte. Nach Bredig[3]) wandern zusammengesetzte Ionen gleich schnell, wenn sie isomer und in bezug auf die dissoziierende Gruppe von

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, IV. Aufl., 1925, S. 526.

[2]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 284; Nernst, Theoretische Chemie, 11 bis 15. Aufl., 1926, S. 460.

[3]) Ibid.

gleichem Substitutionsgrade sind. Die Kationen der beiden α- und β-Alaninisomere genügen dieser Bedingung vollkommen, wandern aber trotzdem nicht gleich schnell. Bredig (loc. cit.) weist zwar auf einige „oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse" hin, die sich „über das additive Schema lagern", doch scheinen dieselben für die beiden Alaninisomere nicht zuzutreffen. Das β-Alanin ist zwar symmetrischer aufgebaut, als das α-Alanin,



doch handelt es sich hier nicht um eine „höhere Symmetrie der Alkylsubstitution am Stickstoff" [1]. Vielleicht dürfte die grosse Verschiedenheit in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen der α- und β-Isomere mit der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms im α-Alanin in Zusammenhang zu bringen sein.

Im Anschluss hierzu sei bemerkt, dass Kanitz [2] bei der Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante des Histidins (welches mich neben dem β-Alanin als zweite Komponente des Carnosins interessierte), statt des μ_v-Wertes des stark hydrolysierten Histidindichlorides den von Bredig [3] ermittelten μ_v-Wert des Tetramethylendiamindichlorides einsetzte. Letzteres hat nach Kanitz „eine mit dem Histidindichlorid gleiche Atomzahl", während doch das Kation des Histidindichlorides ($C_6N_3O_2H_{11}^{\cdot\cdot}$) aus 22 Atomen, dasjenige des Tetramethylendiamindichlorides ($C_4N_2H_{14}^{\cdot\cdot}$) aber nur aus 20 Atomen besteht. Ausserdem kann hier von einem gleichen Substitutionsgrad der dissoziierenden Gruppe überhaupt nicht die Rede sein. Nur zufällig konnte Kanitz für μ_v des Histidindichlorides einen naheliegenden Wert erhalten, da sogar das dem α-Alanin unbedingt isomere und hinsichtlich seiner dissoziierenden Gruppe gleich substituierte β-Alanin eine von demselben ganz verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit zeigt.

[1] Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 249.
[2] Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiolog. Chemie **47**, 476 (1906).
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 235.

Zusammenfassung.

1. Das β-Alanin besitzt eine sehr geringe Leitfähigkeit und hat bei 25·0° folgende Dissoziationskonstanten:

$$k_s = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-11}, \quad \text{bzw.} \quad K_B = 10^{-3{\cdot}88}$$
$$k_b = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-11}, \quad \text{bzw.} \quad K_S = 10^{-3{\cdot}56}.$$

2. Die Säuredissoziationskonstante des β-Alanins ist kleiner, die Basendissoziationskonstante grösser als die entsprechenden Dissoziationskonstanten des α-Alanins. Eine Schwächung der Säurefunktion bringt also keine gleichzeitige Schwächung der Basenfunktion mit sich, wie dies bei α-Aminosäuren beobachtet wurde.

3. Die Dissoziationskonstanten des β-Alanins sind von ein und derselben Grössenordnung; die Säurefunktion ist nur doppelt stärker ausgedrückt, als die Basenfunktion, während bei den α-Aminosäuren die Säurefunktion stets die Basenfunktion etwa 100mal übertrifft.

4. $k_a \cdot k_b$ ist beim β-Alanin zwar grösser, als bei den α-Aminosäuren, aber doch bedeutend kleiner als k_w.

5. Die Kationen des α- und des β-Alanins haben um etwa 45% voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$a'(\alpha\text{-Alanin}) = 25{\cdot}7; \quad a'(\beta\text{-Alanin}) = 37{\cdot}5,$$

obgleich beide Verbindungen isomer und in bezug auf die dissoziierende Gruppe von gleichem Substitutionsgrade sind. Dies dürfte konstitutiven Einflüssen zugeschrieben werden können.

6. Unter Berücksichtigung der obigen Wanderungsgeschwindigkeit des α-Alaninkations wurde für das α-Alanin bei 25·0°

$$k_b = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-12}; \quad \text{bzw.} \quad K_S = 10^{-2{\cdot}30}$$

in genauer Übereinstimmung mit Harris, mittels elektrometrischer Titration gefundenem k_b-Wert bestimmt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wl. Gulewitsch, auf dessen Veranlassung vorliegende Untersuchung entstand, für das meiner Arbeit allezeit bewiesene freundliche Interesse und für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen und ihr Verhältnis zu der in den reinen Salzen.

Von

C. Tubandt, Hermann Reinhold und W. Jost.

(Eingegangen am 10. 7. 27.)

Bei Ausdehnung unserer Untersuchungen über die Ionenbeweglichkeit in festen Salzen auf Mischkristalle haben wir festgestellt, dass auch in diesen immer nur die eine Ionenart beweglich ist, Mischkristalle also ebenso wie die einheitlichen Verbindungen reine Kationen- oder Anionenleiter sind, nur eben mit dem Unterschied, dass bei ihnen der Elektrizitätstransport sich auf mehrere Kationen- bzw. Anionenarten verteilt. Das Verhältnis, in dem diese Verteilung erfolgt, lässt sich durch Überführungsmessungen nach unserem Verfahren mit grosser Genauigkeit ermitteln, so dass man bei gleichzeitiger Kenntnis des spezifischen Leitvermögens der Mischkristalle in der Lage ist, die Beweglichkeit der verschiedenen Ionen im Mischkristall und ihre Änderung mit dessen Konzentration durch alle Mischungsverhältnisse hindurch auf das Genaueste anzugeben. Man erhält damit zugleich einen eindeutigen Ausdruck für den Grad der Verfestigung bzw. Auflockerung, die ein Kristallgitter durch den Eintritt artfremder Ionen erfährt.

Die Kenntnis dieser Ionenbeweglichkeiten im elektrischen Felde erlangt eine besondere Bedeutung dadurch, dass sie die Möglichkeit bietet, nun auch die für die Dynamik der Kristallgitter besonders wichtige Grösse des Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Salze zu bestimmen bzw. ein begründetes Urteil darüber zu gewinnen, wie weit die durch Diffusionsversuche in Mischkristallsystemen erhaltenen Diffusionskonstanten als solche der Selbstdiffusion anzusehen und welche Korrekturen daran anzubringen sind, um zu diesen zu gelangen. Nur in seltenen Fällen ist es ja möglich, den Selbstdiffusionskoeffizienten einer Substanz unmittelbar zu bestimmen, so wie es Hevesy[1]) unter Verwendung eines radioaktiven Isotopen als Indikator beim festen Bleichlorid getan hat. In der Regel ist man bei Ausführung derartiger Versuche

[1]) Ann. d. Physik **65**, 216 (1921); vgl. auch Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 405, Fussnote 2 (1927).

auf Messungen der Diffusionsgeschwindigkeiten in Mischkristallsystemen[1]) angewiesen, wobei man zunächst ja nur die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen des als Indikator verwendeten Salzes im Hauptsalz misst und, da man nichts Sicheres darüber weiss, wie weit dessen Ionenbeweglichkeit durch den Zusatz beeinflusst wird, es dahingestellt sein lassen muss, bis zu welchem Grade die derart gefundenen Diffusionskonstanten sich denen der Selbstdiffusion nähern.

Davon, dass hierbei in der Tat unter Umständen sehr grosse Abweichungen auftreten können, kann man sich nun aber sehr leicht überzeugen, indem man Diffusionsmessungen an derselben Substanz unter Verwendung verschiedener Indikatoren durchführt. Man kann hierbei für die Diffusionskonstante Werte erhalten, die um mehrere Grössenordnungen differieren. Im Anschluss an elektrische Untersuchungen hier von W. Jost ausgeführte Bestimmungen der Diffusionskonstanten ergab z. B. für das Chlorsilber mit $CuCl$ als Indikator $D_{238°} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ cm² Tag^{-1}, mit $NaCl$ dagegen $D_{238°} = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ cm² Tag^{-1}. Will man hier also weiter kommen, so muss man die Änderungen kennen, die die Ionenbeweglichkeiten in den Mischkristallen gegenüber denen in den reinen Salzen erfahren.

Im folgenden bringen wir einige Beispiele, für die wir alle hierzu erforderlichen Messungen ausgeführt haben. Wie wir im einzelnen zu den angegebenen Werten gelangten, soll hier unerörtert bleiben; wir berichten darüber an anderer Stelle.

Um eine einfache Bezeichnungsweise zu haben, sei zunächst der Begriff einer „spezifischen Ionenbeweglichkeit“ eingeführt. Wir verstehen darunter den Anteil, den jede der an der Stromleitung beteiligten Ionenarten an der Gesamtleitfähigkeit besitzt, dividiert durch den zugehörigen Molenbruch.

Bei einheitlichen Salzen ist die spezifische Ionenbeweglichkeit demnach gegeben als das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit der Substanz und der Überführungszahl des betreffenden Ions, ist also, da in einheitlichen Salzen immer nur eine Ionenart beweglich, ihre Überführungszahl also gleich 1 ist, identisch mit der spezifischen Leitfähigkeit der festen Verbindung. In Mischkristallen dagegen werden die

[1]) Ausführlichere Veröffentlichungen hierüber liegen bisher nur von H. Braune u. O. Kahn [Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 270 (1924); Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 576 (1925)] für Ag_2S und Cu_2S vor. Über unsere eigenen, seit 1923 mit diesen und einer Reihe anderer Salze ausgeführten Untersuchungen werden wir demnächst Näheres berichten.

spezifischen Ionenbeweglichkeiten der beiden Kationen- bzw. Anionenarten $\varkappa_1'$ und $\varkappa_2'$

$$\varkappa_1' = \frac{n\varkappa}{m} \quad \text{und} \quad \varkappa_2' = \frac{(1-n)\varkappa}{1-m},$$

wo $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit des Mischkristalls, n und $1-n$ die Überführungszahlen der allein beweglichen Ionen der beiden den Mischkristall zusammensetzenden Salze und m und $1-m$ deren Konzentrationen (Molenbrüche) bedeuten. Unter der spezifischen Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen ist danach also die spezifische Leitfähigkeit zu verstehen, die die entsprechenden reinen Salze haben würden, wenn die in ihnen bewegliche Ionenart die gleiche Beweglichkeit haben würde, die sie im Mischkristall der gegebenen Konzentration besitzt.

Die zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten benötigten Leitfähigkeits- und Überführungswerte finden sich für die beiden Mischkristallsysteme *AgCl — NaCl* und *AgJ — CuJ* für Temperaturen von 280 bzw. 410° in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Zur Erläuterung der Tabellen sei folgendes bemerkt:

AgCl[1]), *NaCl*[2]), *AgJ*[3]) und *CuJ*[4]) sind bei den angegebenen Temperaturen im Mischkristall wie im reinen Zustande reine Kationenleiter. In den Spalten 2a und 2b der Tabellen sind die Überführungszahlen in Mischkristallen der bezeichneten Art für verschiedene Konzentrationen, in Spalte 3 die zugehörigen spezifischen Leitfähigkeiten angegeben. Spalte 4a und 4b enthalten die aus diesen Werten sich ergebenden Teilleitfähigkeiten der beiden Kationenarten, $n\varkappa$ und $(1-n)\varkappa$, und damit zugleich der beiden Salze im Mischkristall, Spalte 5a und 5b die beiden „spezifischen Ionenbeweglichkeiten“ $\frac{n\varkappa}{m}$ und $\frac{(1-n)\varkappa}{1-m}$, Spalte 6 deren Verhältnis zueinander, Spalte 7a das Verhältnis der Beweglichkeit der $Ag^{\cdot}$-Ionen in den reinen Silbersalzen $\varkappa_{AgCl}$ bzw. $\varkappa_{AgJ}$

[1]) Tubandt, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **115**, 113 (1920).

[2]) *NaCl* besitzt bei 280° im reinen Zustande ein so minimales Leitvermögen, dass Überführungsmessungen bei dieser Temperatur nicht durchführbar sind; bei 400° vorgenommene Messungen dagegen lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung ein reiner Kationenleiter ist. Bei Temperaturen oberhalb 500° ist das jedoch nicht mehr der Fall; wir haben hier eines der wenigen Beispiele, bei denen ein, mit fortschreitender Annäherung an den Schmelzpunkt allmählich zunehmendes Beweglichwerden der zweiten Ionenart, hier also des Chlorions, festgestellt werden konnte. Auch darüber wird Näheres noch zu berichten sein.

[3]) Tubandt, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **115**, 109 (1920).

[4]) Tubandt, E. Rindtorff u. W. Jost, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie (im Druck).

zu den Ionenbeweglichkeiten der ihnen zugesetzten Salze in den Mischkristallen $\varkappa'_{Na^\cdot}$ bzw. $\varkappa'_{Cu^\cdot}$, Spalte 7b das Verhältnis der Beweglichkeit der $Na^\cdot$- bzw. $Cu^\cdot$-Ionen im reinen $NaCl$ bzw. CuJ $\varkappa_{NaCl}$ bzw. $\varkappa_{CuJ}$ zu der Beweglichkeit der Silberionen in den ihnen zugesetzten Silbersalzen $\varkappa'_{Ag^\cdot}$. In Spalte 8a und 8b ist das Verhältnis angegeben, in dem die Ionenbeweglichkeit der reinen Salze zu der der eigenen Ionen im Mischkristall steht, in Spalte 9a und 9b das umgekehrte Verhältnis.

Die spezifische Leitfähigkeit der $AgCl$-$NaCl$-Mischkristalle nimmt, vom reinen $AgCl$ ausgehend, mit steigendem $NaCl$-Gehalt stark ab. Sie ist für Mischkristalle aller Konzentrationen erheblich kleiner als sich nach der Mischungsregel berechnet. Die Beweglichkeit des $Ag^\cdot$-Ions (Spalte 4a und 5a) wird schon durch einen kleinen $NaCl$-Zusatz erheblich herabgesetzt, das Gitter des Chlorsilbers also verfestigt, wie das auf das Sinnfälligste auch schon dadurch zum Ausdruck gelangt, dass gegenüber der plastischen reinen Substanz schon Mischkristalle mit wenigen Prozent $NaCl$-Gehalt einen bemerkenswerten Grad von Sprödigkeit aufweisen. In Spalte 8a und 9a ist dieser Verfestigungsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration der Mischkristalle zahlenmässig dargestellt. Umgekehrt erlangen die $Na^\cdot$-Ionen des im reinen Zustande bei der Versuchstemperatur praktisch nicht leitenden Natriumchlorids in den Mischkristallen einen nicht unbeträchtlichen, mit steigendem $AgCl$-Gehalt rasch zunehmenden Grad von Beweglichkeit (vgl. Spalte 4b und 5b), das $NaCl$-Gitter erfährt durch den Eintritt von $Ag^\cdot$-Ionen an Stelle der $Na^\cdot$-Ionen eine starke Auflockerung, deren Betrag man in Spalte 8b und 9b angegeben findet.

Vergleicht man die spezifischen Ionenbeweglichkeiten in den Mischkristallen mit der des reinen Chlorsilbers (Spalte 5a), so findet man z. B. in dem Mischkristall mit 25 Molprozent $AgCl$ für das $Ag^\cdot$-Ion einen Rückgang seiner Beweglichkeit auf wenig mehr als 1% des Wertes im reinen Chlorsilber, es ist dabei aber immer noch (Spalte 6) etwa 50mal leichter beweglich als das $Na^\cdot$-Ion im gleichen Mischkristall. Mit steigendem $AgCl$-Gehalt nähern sich die Beweglichkeiten der beiden Ionenarten dann aber einander immer mehr, so dass im Mischkristall mit 5 Molprozent $NaCl$ (etwa 2 Gewichtsprozent $NaCl$) die Beweglichkeit des $Na^\cdot$-Ions bis auf etwa den zehnten Teil an die des $Ag^\cdot$-Ions im reinen Chlorsilber (Spalte 7a) heranrückt.

So weit die Angleichung der Ionenbeweglichkeiten in verdünnten Mischkristallen nun aber auch geht, so zeigt sich doch mit aller Deutlichkeit, dass sie keine vollständige ist, dass auch bei grossen Verdünnungen noch ziemlich erhebliche Unterschiede auftreten können.

Tabelle 1. Mischkristalle $AgCl - NaCl$; Temperatur 280°.

1	2a	2b	3	4a	4b	5a	5b	6	7a	7b	8a	8b	9a	9b

Tabelle 1. Mischkristalle $AgCl - NaCl$; Temperatur 280°.

1	2a	2b	3	4a	4b	5a	5b	6	7a	7b	8a	8b	9a	9b
Konz. $AgCl$ Mol.%	Überführungszahlen n_{Ag^+}	Überführungszahlen $(1-n)_{Na^+}$	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^5$	Teilleitfähigkeit $AgCl$ $n\varkappa \cdot 10^5$	Teilleitfähigkeit $NaCl$ $(1-n)\varkappa \cdot 10^5$	Spezifische Ionenbeweglichkeit $\varkappa'_{Ag^+} \cdot 10^5$	Spezifische Ionenbeweglichkeit $\varkappa'_{Na^+} \cdot 10^5$	$\frac{\varkappa_{Ag^+}}{\varkappa'_{Na^+}}$	$\frac{\varkappa_{AgCl}}{\varkappa'_{Na^+}}$	$\frac{\varkappa_{NaCl}}{\varkappa'_{Ag^+}}$	$\frac{\varkappa_{AgCl}}{\varkappa'_{Ag^+}}$	$\frac{\varkappa_{NaCl}}{\varkappa'_{Na^+}}$	$\frac{\varkappa'_{Ag^+}}{\varkappa_{AgCl}}$	$\frac{\varkappa'_{Na^+}}{\varkappa_{NaCl}}$
0	—	1·00	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	—	—	1·00	—	1·00
25	0·945	0·055	0·4	0·378	0·022	1·51	0·03	50·3	3666	$7 \cdot 10^{-6}$	72·8	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	0·014	$3 \cdot 10^3$
50	0·967	0·033	1·4	1·35	0·046	2·70	0·092	29·3	1195	$4 \cdot 10^{-6}$	40·8	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	0·025	$9 \cdot 10^3$
75	0·985	0·015	17·0	16·7	0·255	22·33	1·02	21·9	107	$5 \cdot 10^{-7}$	4·9	$1 \cdot 10^{-5}$	0·204	$1 \cdot 10^5$
90	0·993	0·007	50·0	49·6	0·357	55·2	3·5	15·8	31·4	$2 \cdot 10^{-7}$	2·0	$3 \cdot 10^{-6}$	0·5	$3 \cdot 10^5$
95	0·995	0·005	85·0	84·6	0·425	89·0	8·5	10·5	12·9	$1 \cdot 10^{-7}$	1·2	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·81	$9 \cdot 10^5$
100	1·00	—	110	110	—	110	—	—	—	$9 \cdot 10^{-8}$	1·00	—	1·00	—

Tabelle 2. Mischkristalle $AgJ - CuJ$; Temperatur 410°.

1	2a	2b	3	4a	4b	5a	5b	6	7a	7b	8a	8b	9a	9b
Konz. AgJ Mol.%	Überführungszahlen n_{Ag^+}	Überführungszahlen $(1-n)_{Cu^+}$	Spez. Leitf. $\varkappa$	Teilleitfähigkeit AgJ $n\varkappa$	Teilleitfähigkeit CuJ $(1-n)\varkappa$	Spezifische Ionenbeweglichkeit $\varkappa'_{Ag^+}$	Spezifische Ionenbeweglichkeit $\varkappa'_{Cu^+}$	$\frac{\varkappa'_{Ag^+}}{\varkappa'_{Cu^+}}$	$\frac{\varkappa_{AgJ}}{\varkappa'_{Cu^+}}$	$\frac{\varkappa_{CuJ}}{\varkappa'_{Ag^+}}$	$\frac{\varkappa_{AgJ}}{\varkappa'_{Ag^+}}$	$\frac{\varkappa_{CuJ}}{\varkappa'_{Cu^+}}$	$\frac{\varkappa'_{Ag^+}}{\varkappa_{AgJ}}$	$\frac{\varkappa'_{Cu^+}}{\varkappa_{CuJ}}$
0	—	1·00	0·80	—	0·80	—	0·80	—	2·95	—	—	1·00	—	1·00
5	0·10	0·90	0·78	0·078	0·702	1·56	0·74	2·11	3·20	0·51	1·51	1·08	0·66	0·925
10	0·175	0·825	0·86	0·150	0·71	1·50	0·79	1·90	2·98	0·53	1·57	1·01	0·64	0·988
30	0·445	0·555	1·19	0·528	0·66	1·77	0·94	1·88	2·51	0·44	1·33	0·85	0·75	1·18
50	0·65	0·35	1·55	1·01	0·54	2·02	1·08	1·87	2·19	0·40	1·17	0·74	0·85	1·35
70	0·77	0·23	2·08	1·60	0·48	2·30	1·59	1·45	1·48	0·35	1·03	0·50	0·97	1·99
90	0·93	0·07	2·26	2·10	0·16	2·34	1·58	1·48	1·49	0·34	1·01	0·50	0·99	1·98
95	0·96	0·04	2·29	2·20	0·09	2·31	1·82	1·27	1·30	0·35	1·02	0·43	0·98	2·30
100	1·00	—	2·36	2·36	—	2·36	—	—	—	0·34	1·00	—	1·00	—

die Beweglichkeit der in geringer Menge vorhandenen Ionenart also nicht ohne weiteres als Mass für die Ionenbeweglichkeit des Hauptsalzes angesehen werden kann.

Ganz analoge Verhältnisse werden, wie Tabelle 2 erkennen lässt, bei dem Mischkristallsystem *AgJ-CuJ*, das sich aus zwei Salzen zusammensetzt, deren Ionenbeweglichkeiten im reinen Zustande sich nur wenig voneinander unterscheiden, angetroffen: auch hier auf der Seite des Silbersalzes eine weitgehende, jedoch auch bei kleinen Konzentrationen des Kupferjodürs nicht ganz vollständig werdende Angleichung der beiden Ionenbeweglichkeiten; im Gegensatz dazu aber auf der anderen, der Kupferjodürseite eine auffallend gross bleibende Beweglichkeit der in geringer Menge vorhandenen Silberionen, die um so auffallender erscheint, als sie neben einer durch den *AgJ*-Zusatz bewirkten, wenn auch bald ins Gegenteil umschlagenden Verminderung der Beweglichkeit des Kupferions einhergeht.

Mit den in Spalte 7a und 7b der beiden Tabellen angeführten Werten sind nun zugleich auch diejenigen Grössen gegeben, deren man bedarf, um ein Urteil darüber zu gewinnen, wie die bei Diffusionsversuchen in Mischkristallsystemen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sich zu denen der Selbstdiffusion in den reinen Salzen verhalten. Sie geben das Verhältnis an, in welchem die Ionenbeweglichkeit des bei den Versuchen als Indikator benutzten Salzes in Mischkristallen verschiedener Konzentration zu der Beweglichkeit der Ionen des reinen Hauptsalzes steht. Man erhält somit den Selbstdiffusionskoeffizienten des reinen Salzes, wenn man den für die Diffusion des Indikatorions gefundenen Wert damit multipliziert.

In Tabelle 3 sind die entsprechenden Daten für das Chlorsilber bei einer Versuchstemperatur von 238° angeführt. Wie man sieht, weichen die unter Anwendung zweier verschiedener Indikatorsalze, *NaCl* und *CuCl*[1]), erhaltenen Diffusionskoeffizienten um vier Grössenordnungen voneinander ab. Multipliziert man sie dagegen mit den zugehörigen, aus Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen erhaltenen $\frac{\varkappa_{AgCl}}{\varkappa'_{Na^+}}$- bzw. $\frac{\varkappa_{AgCl}}{\varkappa'_{Cu^+}}$-Werten, so erhält man zwei gut übereinstimmende Werte $D_{238°} = 9 \cdot 10^{-5}$ und $D_{238°} = 21 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag⁻¹, die dem

[1]) Kupferchlorür ist im reinen Zustande bei 238° ein gemischter Leiter; im verdünnten Mischkristall mit Chlorsilber leitet es dagegen rein elektrolytisch unter ausschliesslicher Bewegung der Cu^+-Ionen.

Koeffizienten der Selbstdiffusion zum mindesten sehr nahe kommen müssen.

Tabelle 3.

Selbstdiffusionskoeffizient des Chlorsilbers bei 238°.

Indikator	$D_{238°}$ gefunden	$\frac{z_{AgCl}}{z'_{Na^{\cdot}(Cu^{\cdot})}}$	Selbstdiffusionskoeffizient $D_{238°}$	
NaCl	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	25	$9 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
CuCl	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	0·01	$21 \cdot 10^{-5}$	

Auch für das Jodsilber haben wir die Diffusionskonstante mit zwei verschiedenen Indikatoren, mit *CuJ* und mit *LiJ* bestimmt. Sie wird in beiden Fällen — zufälligerweise — fast gleich gross gefunden. Diese Gleichheit bleibt auch bei anderen Temperaturen — unsere

Tabelle 4.

Selbstdiffusionskoeffizient des Jodsilbers bei 410°.

Indikator	$D_{410°}$ gefunden	$\frac{z_{AgJ}}{z'_{Cu^{\cdot}(Li)}}$	Selbstdiffusionskoeffizient $D_{410°}$
CuJ	2·7	1·35	3·7
LiJ	2·1	—	—

Messungen erstrecken sich über das Gebiet von 200 bis 470° — bestehen. Der Korrektionsfaktor $\frac{z_{AgJ}}{z'_{Cu^{\cdot}}}$ ist hier nur für den ersten Fall, *CuJ* als Indikator, bestimmt worden; für die Mischkristalle *AgJ-LiJ* stehen Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen noch aus. Die Beweglichkeiten des Indikatorions im Mischkristall und des $Ag^{\cdot}$-Ions im reinen Jodsilber sind nur wenig voneinander verschieden; man hat hier einen der Fälle vor sich, wo die Indikatormethode mit nur geringer Abweichung unmittelbar den Selbstdiffusionskoeffizienten liefert.

Da nach Tabelle 2 die Beweglichkeit des $Cu^{\cdot}$-Ions auch in Mischkristallen mit höherem *CuJ*-Gehalt von der der $Ag^{\cdot}$-Ionen im reinen Jodsilber nicht wesentlich verschieden ist, so lässt sich voraussagen, dass man auch dann noch nahe dem Selbstdiffusionskoeffizienten liegende *D*-Werte erhalten muss, wenn man die Messungen statt mit

Tabelle 5.

Temperatur in Grad C	Diffusionssystem	D gefunden	$\frac{z_{AgJ}}{z'_{Cu}}$	Selbstdiffusionskoeffizient
300	Mischkristalle mit 6 Molprozent *CuJ* gegen reines Jodsilber	1·9	1·22	2·32
300	Mischkristalle mit 34·5 Molprozent *CuJ* gegen Mischkristalle mit 23·5 Molprozent *CuJ*	1·1	1·58	1·74
340	Mischkristalle mit 6 Molprozent *CuJ* gegen reines Jodsilber	2·3	1·22	2·80
340	Mischkristalle mit 55 Molprozent *CuJ* gegen Mischkristalle mit 45 Molprozent *CuJ*	1·1	2·25	2·48

verdünnten mit *CuJ*-reichen Mischkristallen ausführt. In Tabelle 5 sind zwei solche Versuche, bei denen wir einmal Mischkristalle mit 34·5 Molprozent *CuJ* gegen solche mit 23·5 Molprozent, dann 55%ige gegen 45%ige diffundieren liessen, angeführt. Sie zeigen, dass man so tatsächlich auch nur wenig vom Selbstdiffusionskoeffizienten abweichende D-Werte erhält; sie sind etwa halb so gross als dieser, so wie es die Beweglichkeitsverhältnisse, wie sie nach Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen gefunden werden, erwarten lassen, und mit deren Hilfe man dann natürlich ebenso wie bei Versuchen mit verdünnten Mischkristallen den Selbstdiffusionskoeffizienten genauer berechnen kann. Man ist somit bei dessen Bestimmung nicht auf die Verwendung verdünnter Mischkristalle angewiesen, was praktisch unter Umständen von Vorteil sein kann.

Es liegt im Wesen der Indikatormethode, dass es bei der Entscheidung über die Grösse des anzuwendenden Korrektionsfaktors nicht ohne eine gewisse Willkür abgeht. Im Verlaufe des Diffusionsvorganges ändern sich die Konzentrationen der Mischkristalle und mit ihnen die Ionenbeweglichkeiten. Das hat nichts oder wenig zu bedeuten in den Fällen, wo — wie etwa in dem System *AgJ-CuJ* — in verdünnten Mischkristallen die Beweglichkeit des Indikatorions im Mischkristall der Ionenbeweglichkeit des reinen Hauptsalzes sehr nahe

kommt und mit der Konzentration sich nur wenig ändert. In allen Fällen dagegen, wo grössere Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten auftreten, kommt mit den wechselnden Konzentrationen eine gewisse Unsicherheit in die Bestimmung des Korrektionsfaktors hinein. Der Fehler, den man dabei begehen kann, ist jedoch keinesfalls sehr gross, da die bei den Versuchen auftretenden Konzentrationsänderungen sich doch immer in ziemlich engen Grenzen halten, in denen sich dann, auch unter minder günstigen Verhältnissen, auch die Ionenbeweglichkeiten nur mässig verändern. Änderungen der Ionenbeweglichkeiten in solch erheblichen Ausmasse, wie man sie bei festen Elektrolyten zuweilen bei Zusatz geringer Mengen eines andern, mit ihnen nicht mischbaren Elektrolyten beobachtet, werden bei Mischkristallen erfahrungsgemäss nicht angetroffen[1]).

Damit erfährt zugleich auch die Frage, welches Indikators man sich bei Diffusionsversuchen im gegebenen Falle zweckmässig bedienen wird, eine gewisse Erledigung. Kann man zunächst daran denken, ein solches Salz für besonders geeignet zu halten, dessen Ionenbeweglichkeit im reinen Zustande der des zu untersuchenden Salzes möglichst nahe kommt, so zeigen unsere Versuche, dass dies nicht unter allen Umständen einen Vorteil mit sich bringen muss. Ganz abgesehen davon, dass es nicht immer leicht sein wird, ein solches Salz zu finden, lässt sich aus der Ionenbeweglichkeit der reinen Salze niemals ohne weiteres voraussagen, wie die Beweglichkeitsverhältnisse im Mischkristall sich gestalten werden. Um sicher zu gehen, wird man diese auch hier erst noch besonders feststellen müssen. Damit wird es von dieser Seite her dann aber verhältnismässig gleichgültig, welches Indikators man sich bedient, und es wird häufig zweckmässiger sein, sich bei dessen Wahl vorwiegend von analytischen Gesichtspunkten leiten zu lassen.

Auf die Möglichkeit, die Selbsdiffusionskonstanten fester Salze unmittelbar aus der Leitfähigkeit zu berechnen, werden wir bei Mitteilung weiteren Versuchsmaterials demnächst zurückkommen. Hier sei nur angeführt, dass für die beiden oben behandelten Fällen, das Silberjodid und Silberchlorid, die Rechnung $D_{AgJ,\,410°} = 5{\cdot}0$ und $D_{AgCl,\,238°} = 20 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag^{-1} ergibt, Werte also, die mit den aus den Diffusionsversuchen gewonnenen und in der angegebenen Weise korrigierten Konstanten $D_{AgJ} = 3{\cdot}7$ und $D_{AgCl} = 15{\cdot}10^{-5}$ gut übereinstimmen.

[1]) Tubandt und H. Reinhold, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 313 (1923).

Zusammenfassung.

Durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen wird die Ionenbeweglichkeit in Mischkristallen und ihr Verhältnis zu der der reinen Salze durch alle Konzentrationen hindurch bestimmt und damit ein genaues Mass für den Grad der Verfestigung bzw. Auflockerung gewonnen, die ein Kristallgitter durch den Eintritt artfremder Ionen erfährt.

Die Kenntnis dieser Beweglichkeitsverhältnisse ermöglicht es, ein sicheres Urteil darüber zu gewinnen, wie weit die aus Diffusionsmessungen an Mischkristallsystemen (Indikatormethode) erhaltenen Diffusionskoeffizienten die Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Salze darstellen und, wo dies nicht der Fall ist, diese aus jenen zu berechnen.

Halle, Physik.-chem. Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.

Untersuchungen über den kritischen Zustand.

1. Beitrag zur Kenntnis des kritischen Zustandes des Wassers und wässeriger Lösungen.

Von

Erich Schröer.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 27.)

Definition.

Der kritische Zustand ist nach klassischer Definition durch die Zustandsgrössen T, p und V gegeben. Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass von diesen 3 Grössen nur die kritische Temperatur eindeutig in ihrem Werte bestimmbar ist. Zur Erklärung der Erscheinungen im kritischen Gebiet und zur Festlegung der kritischen Temperatur erscheint es angebracht, sich auf die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0;\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \infty \text{ und } c_p = \infty$$

zu stützen, die für den kritischen Punkt selber, und, wie sich leicht zeigen lässt, für die nähere Umgebung gelten. Die Untersuchungen werden sich daher den Beziehungen im Temperatur-Dichte-Diagramm widmen, und es werden sich die Beobachtungen durch sie erklären lassen.

Untersuchungsmethode.

Die Beobachtung der kritischen Temperaturen geschah nach der hier allein möglichen optischen Methode, ihre Genauigkeit ist hinreichend, wie aus den Messdaten der Arbeit hervorgehen wird.

Apparatur.

1. Der Thermostat.

Zu den ersten orientierenden Versuchen wurde eine ähnliche Apparatur benutzt, wie sie früher von Rassow[1]) zu denselben Zwecken verwandt worden war. Das Prinzip wurde beibehalten: ein Kupferkern mit einer axialen Bohrung zur Aufnahme der Versuchsröhrchen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **114**, 117 bis 150 (1925).

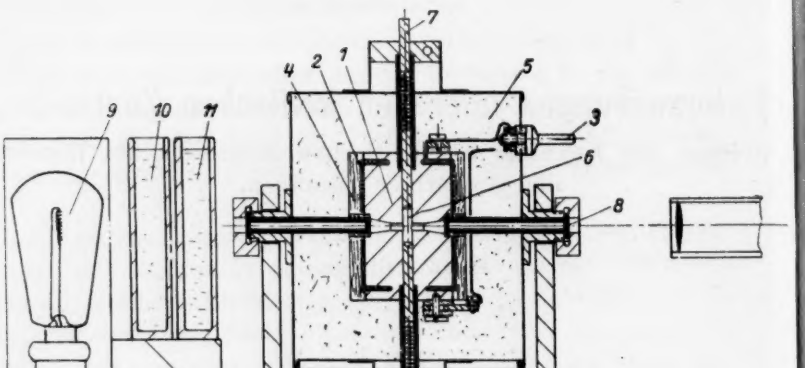


Fig. 1.

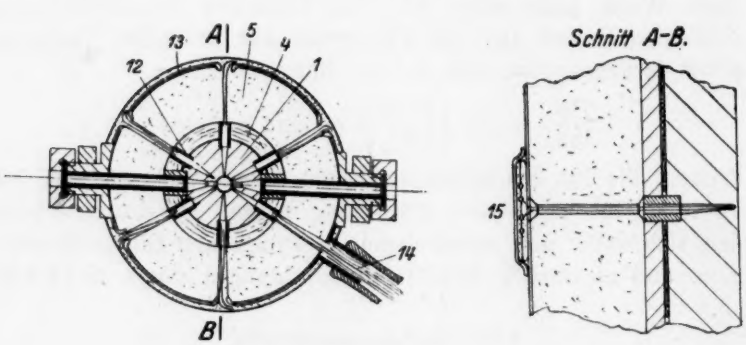


Fig. 2.

Erläuterung zu Fig. 1 und 2. Fig. 1. Schnitt durch den Thermostaten in der Richtung der Drehachse, vertikal. Es bedeuten die Zahlen: 1. Der Kupferkern mit der axialen Bohrung zur Aufnahme der Röhrchen und der dazu senkrechten Bohrung zur Durchsicht. 2. Die auf den Kern gelegte Heizwicklung, asbestumsponnener Nickeldraht. 3. Stromzuführung. 4. Isolierung der Heizwicklung. 5. Diatomitsteine, dienen zur Wärmeisolierung und zur Montage des Kernes. 6. und 7. Verschlussstücke der axialen Bohrung und Einstellungsmechanismus für die Röhrchen. 8. Verschluss der Durchsichtsbohrung (Glasrohre und Fenster). 9. Projektionslampe 600 Kerzen. 10. Strahlungsschutz (kaltes Wasser). 11. Farbfilter. — Fig. 2. Schnitt in Richtung der Drehachse, horizontal. 12. Bohrungen für die Thermolelemente (alle 60°). 13. Ausführung der Thermoelemente und Herumführung um den Mantel. (Deutlicher im Schnitt A—B : 15) Zwei Thermoelemente. 14. Gemeinsame Ausführung der sechs Thermoelemente.

und einer dazu senkrechten Bohrung zur Beobachtung. Es hat sich sehr bald herausgestellt, dass diese einfache Versuchsanordnung in mehreren Punkten abgeändert werden musste.

1. Um die Temperatur besser konstant halten zu können, wurde die Dimension des Kupferkernes grösser gewählt, und der mit Heizwicklung versehene Kern in zwei passend ausgedrehten Diatomitsteinen montiert, so, dass möglichst wenig metallische Leitungen nach aussen führten.

2. Der Beobachtungsschlitz war ein kleines eingeschnittenes Rechteck (2×4 mm); um das Röhrchen durch dieses kleine Gesichtsfeld bewegen zu können, war eine besondere, dicht schliessende Vorrichtung angebracht, die aus der Zeichnung hervorgeht.

3. Um die Temperatur genauer messen zu können, wurden zunächst sechs Silber-Konstantan-Thermolelemente verwandt, da diese sich aber auf die Dauer bei einer Beanspruchung bei 400° nicht verlässlich erwiesen, so wurde nach einer besseren Zusammenstellung gesucht, und diese in dem Element Silber gegen Platinsilber gefunden.

4. Der Inhalt der Röhrchen musste durchgemischt werden; nach vergeblichen Versuchen, dieses elektromagnetisch zu bewirken, wurden in die Röhrchen kleine Quarzspiralen gebracht und der Thermostat so eingerichtet, dass er um 180° kippbar war.

2. Die Heizung des Thermostaten.

Zur Erzielung möglichst konstanter Temperaturen im Kupferkern musste für eine gute Konstanz und Feinregulierung des Heizstromes gesorgt werden, ausserdem müssen die Thermoelemente von ihm unbeeinflusst bleiben. Es wurde deshalb Wechselstrom von niedriger Spannung (etwa 25 Volt) verwandt, dessen Stärke durch Eisenwiderstandslampen konstant gehalten wurde. Der Verbrauch betrug bei 400° etwa 16 Watt.

3. Die Temperaturmessung.

Die heissen Lötstellen der Thermoelemente wurden in grösstmöglichste Nähe des Röhrchens gebracht, die Isolierung geschah durch je zwei ineinander geschobene, unglasierte Porzellanröhren, weiter hinaus waren sie mit dünnem Asbestgarn umsponnen; auch Thermoelemente, die bis zu den Lötstellen umsponnen waren, wurden zeitweise mit gutem Erfolg gebraucht. Sämtliche Thermoelemente hatten eine gemeinsame Ausführung, die möglichst weit in die Drehachse des Thermostaten gelegt wurde. Die Messung der Thermospannung geschah durch Auskompensieren gegen ein Normalelement. Die (relative) Genauigkeit

betrug bei den zu messenden Temperaturen $^1/_{20}°$. Diese Genauigkeit erschien hinreichend, da keine der beobachteten Erscheinungen durch ein zwanzigstel Grad begrenzt zu sein schien.

4. Die Eichung der Thermoelemente.

Die Eichung der Thermoelemente geschah in üblicher Weise durch Messung ihrer Spannung bei bekannten Fixpunkten. Die Eichergebnisse der Silber-Platinsilber-Elemente teile ich hier mit. Die erste Serie bestand aus zwei Thermoelementen, die zweite aus sechs.

Tabelle 1. Thermokraft des Platinsilber-Silber-Elements.

Eichsubstanz	Temperatur	Erste Serie	T. in Graden	Zweite Serie	T. in Graden
Wasser, Sdp.	$100° + 0{\cdot}0375\,(b-760)$	$2{\cdot}168\,mV$	99·8	$6{\cdot}6883\,mV$	99·73
Naphtalin, Sdp.	$217{\cdot}96° + 0{\cdot}056\,(p-760)$	$5{\cdot}551\,mV$	217·7	$17{\cdot}376\,mV$	217·94
Benzopheneon	$305{\cdot}9 + 0{\cdot}063\,(p-760)$	$9{\cdot}053\,mV$	305·6	$27{\cdot}722\,mV$	305·6
Wasser, Tkr.	374·2°	$12{\cdot}278\,mV$	374·2	$37{\cdot}284\,mV$	374·2
Schwefel, Sdp.	$444{\cdot}58 + 0{\cdot}91\,(p-760)$	$15{\cdot}949\,mV$	443·8	$49{\cdot}070\,mV$	444·9
Antimon, Smp.	630·9°	$27{\cdot}370\,mV$	630·9	$83{\cdot}973\,mV$	630·9

Zwischen 200° und 650° lässt sich die Thermospannung durch die Gleichung

$$E_{200}^{650} = 4{\cdot}884 + 0{\cdot}0344675\,(t-200) + 0{\cdot}000049429\,(t-200)^2 - 0{\cdot}000000019065\,(t-200)^3$$

wiedergeben (zweite Serie); für die erste Serie wurde die Gleichung

$$E_0^{500} = 0{\cdot}06703\,t + 0{\cdot}00003413\,t^2 + 0{\cdot}0000001419\,t^3$$

benutzt. Über den Verlauf der Thermospannung werden noch weitere Untersuchungen angestellt werden; sie nimmt mit steigender Temperatur noch erheblich zu, bei tieferen dagegen wird sie merklich kleiner; bei der Siedetemperatur des Stickstoffs wurde gefunden: $-7{\cdot}756\,mV$ (im Mittel) $= -195{\cdot}7°$. Die mit den Elementen ausgeführten Belastungsproben fielen durchaus günstig aus, auch nach längerem Erhitzen auf 700° ergab sich keine veränderte Spannung.

5. Das Nacheichverfahren.

Im Lauf der Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Thermokraft des Silber-Konstantan-Elementes nicht konstant blieb, sie nahm andauernd zu; es musste deshalb ein Nacheichverfahren geschaffen werden. Für herausnehmbare Thermoelemente würde sich eine derartige Nacheichung einfach gestalten, doch im vorliegenden Falle waren die Thermoelemente fest eingebaut, und es musste daher

ein besonderes Nacheichverfahren gefunden werden. Es ist nicht gelungen, mit den Schmelzpunkten reiner Salze eine Reihe von Nacheichpunkten zu erhalten; es wurde daher folgendermassen verfahren: In einem Röhrchen, 2 mm licht, in das ein kleiner Haken eingeschmolzen war, wurde ein dünner, umgebogener Draht reinsten Metalles aufgehängt, und das Röhrchen bei 200° bis 300° auf Hochvakuum abgepumpt und dann abgeschmolzen. Das Röhrchen wurde so im Thermostaten fixiert, dass der Metalldraht gerade vor der Durchsichtsöffnung hing. Während dauernd beobachtet wurde, stieg die Temperatur äusserst langsam; wenig unterhalb der Schmelztemperatur sieht man, wie der etwas krumme Draht sich gerade richtet, er wird an der Aufhängestelle etwas dünner und reisst gleich danach durch. In diesem Stadium (kurz vor dem Durchreissen) ist der Draht ausserordentlich erschütterungsempfindlich, so dass er leicht schon vor dem Schmelzpunkt zerreisst. Nach dem Durchschmelzen des Drahtes wird die Heizung sofort auf schwach fallenden Temperaturgang gestellt, und die Temperatur gemessen. Dann wurde das Röhrchen herausgenommen und zugesehen, ob das Metall zu einer blanken Kugel zusammengeflossen war. In diesem Falle konnte man sicher sein, den Schmelzpunkt des Metalles gemessen zu haben, denn überschritten konnte er nicht sein, der Draht hätte sonst früher reissen müssen; wäre er vor seinem Schmelzpunkt gerissen, so hätte er nicht zusammenfliessen können. Diese beiden Kriterien, Durchschmelzen und blanke Kugel, galten als erreichte Schmelztemperatur.

Nicht alle Metalle, deren Schmelzpunkte gut bekannt sind, eignen sich zu dieser Methode. Wismut und Zink gaben, wenn sie überhaupt schmolzen, stets zu hohe Werte und nie blanke Kugeln. Das Misslingen der Versuche bei diesen Metallen ist wohl darauf zurückzuführen, dass sie nicht genügend rein vorlagen, auch Versuche, bei denen Wasserstoff zur Desoxydation mit eingefüllt wurde, hatten keinen besseren Erfolg.

Gut bewährt haben sich Zinn, Kadmium, Blei und Antimon. Die Metalle waren reinste Kahlbaumsche Präparate. Das Blei dieser Herkunft schmolz nicht ganz befriedigend, es wurde noch zweimal in einem Bade von Bleisilikofluorid elektrolytisch umgeschlagen. Das so präparierte Blei schmolz in silberblanken Kugeln.

Die Versuche, die angestellt wurden, um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, befriedigten im allgemeinen; die Abweichungen vom Mittelwert betrugen gewöhnlich nicht mehr als $^1/_{10}°$. Es wurde jedoch immer mit mehreren Röhrchen nachgeeicht. Die Methode soll noch weiter ausgebildet werden.

6. Das Einschlussmaterial.

Für die beabsichtigten Versuche kam als einziges Einschlussmaterial Quarzglas in Frage; über seine Angreifbarkeit liegen nicht allzuviel Literaturangaben vor. Nach Traube und Teichner[1]) wird es angegriffen, doch erfährt das eingeschlossene Wasser keine Veränderung seiner kritischen Temperatur. Nach Ipatiew[2]) wird es von wässerigen Lösungen der Eisen-Mangan- und Chromverbindungen angegriffen (Silikatbildung). Während der Versuche mit reinem Wasser ist von über zwanzig Röhrchen nur eins angegriffen worden, bei Lösungen geschah es allerdings öfters. Jedenfalls steht der Verwendung des Quarzglases kein prinzipielles Bedenken entgegen. Es hat jedoch einen grossen Nachteil, der die Sicherheit des Arbeitens erheblich herabsetzte; es hat sich gezeigt, dass das Quarz gegen minimale Spuren von Salzen, die an der Abschmelzstelle mit eingeschmolzen wurden, sehr empfindlich ist, es hielt kein Erhitzen aus, sondern die Röhrchen zersprangen, ehe die kritische Temperatur erreicht war.

7. Das Füllen der Röhrchen und die Inhaltsbestimmung.

Von den Kapillaren (4 bis 5 mm stark, 0·8 mm licht) wurden 30 bis 40 mm lange Stücke abgeschnitten, an dem einen Ende halbkugelig geschlossen, am anderen Ende zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen. Die so hergestellten Röhrchen wurden nun gefüllt, indem sie in ein Reagenzglas hineingeworfen wurden, in dem sich einige Kubikzentimeter Flüssigkeit befanden, und das einen seitlichen Ansatz zum Absaugen besass. Mit einer Wasserstrahlpumpe wurde nun langsam und bei möglichst tiefer Temperatur so weit evakuiert (dies konnte man an einem parallel geschaltetem Manometer beobachten), wie man die Röhrchen zu füllen gedachte. Beim Öffnen strömte dann die der ausgeströmten Gasmenge entsprechende Flüssigkeitsmenge ein.

Das Volumen des Röhrchens war vorher bestimmt worden: durch Auswiegen mit Wasser. Das gefüllte Röhrchen wurde, nachdem der Inhalt heruntergeschlagen worden war, nunmehr nochmals gewogen. — Um die in dem Röhrchen vorhandene Luft zu entfernen, wurde der Inhalt der Röhrchen mit flüssiger Luft eingefroren, und die ausgezogene Kapillare mittels eines fein durchbohrten Gummistopfens an eine Hochvakuumpumpe angesetzt. Meist hielt diese Verbindung schon dicht, nötigenfalls wurde mit Pizein gedichtet. Nach dem Abpumpen wurde

---

[1]) Drud. Ann. (4) **13**, 620 (1904).
[2]) Ber. **59**, 1418 (1926).

abgeschmolzen. Für die abgeschmolzene Kapillare wurde eine Korrektur angebracht.

Der Füllungsgrad der Röhrchen wurde noch durch eine direkte Ausmessung kontrolliert. Das Röhrchen (vorher auskalibriert) wurde mit zwei Klammern auf einer Glasskala befestigt, deren 50 mm lange Teilung in $^1/_5$ mm unterteilt war. Vorher war durch Erwärmen des oberen Teiles des Röhrchens, während der untere mit Flüssigkeit erfüllte Teil stark gekühlt wurde, dafür gesorgt, dass sich auch wirklich alle Flüssigkeit unten ansammelte. Die Ausmessung geschah mit einem Ablesemikroskop, das in einem Abstande von 50 cm 7fache Vergrösserung gewährte. Somit kam ein parallaktischer Fehler in Fortfall. Doch geben zwei andere Stellen im Rohre zu Fehlern Anlass. Das untere Ende des Röhrchens war halbkugelig geschlossen, so dass sein Volum mit $^2/_3$ des Zylindervolumens gleicher Höhe anzunehmen ist. Der hierbei sich ergebende Fehler wurde direkt nicht ermittelt, doch ist er sicher nicht grösser als 50%, das würde bedeuten, dass im Extrem statt der Halbkugel ein Kegel, im anderen Fall ein Zylinder vorgelegen hätte. Das Gesamtvolumen würde dadurch mit einem maximalen Fehler von 1% behaftet werden, der durchschnittliche Fehler wird erheblich niedriger sein. — Der zweite Fehler wird durch die Krümmung des Meniskus bedingt. Der Meniskus wurde an der unteren Krümmung abgelesen, der obere Rand befand sich dann — je nach Weite des Rohres und nach der Oberflächenspannung der Flüssigkeit — 0·3 bis 0·5 mm darüber, so dass noch eine Korrektur gemäss $r\pi h\left(1-\frac{h}{3}(3r-h)\right)$ angebracht wurde. Der maximale Fehler der Meniskenkorrektur liegt unter $^1/_2$%. — Der dritte Fehler liegt an der oberen Abschmelzstelle. Diese zeigte sich bei den meisten Röhrchen als ein allerdings nicht immer ganz regelmässiger Kegel. Sein Volum wäre also mit einem Drittel der Höhe anzunehmen. Auch hier konnte der Fehler nicht direkt bestimmt werden, es sei jedoch, wie oben angenommen, dass er 50% nicht übersteigt. Es ergibt sich somit hierfür ebenfalls ein maximaler Fehler von 1%. Rein praktisch hat es sich gezeigt, dass die Länge der oberen Schmelzstelle mit 0·4 multipliziert wird, um die besten Ergebnisse zu erhalten. Im ganzen ergibt sich, dass der Fehler im äussersten Fall 2·5% betragen könnte, er wird jedoch im allgemeinen mit 1% nicht zu gering angenommen sein, so dass diese Methode etwa dieselbe Genauigkeit wie das Auswägen erreicht. — An 15 Röhrchen wurde die Übereinstimmung beider Methoden geprüft, Abweichungen lagen innerhalb der Genauigkeitsgrenze (1%); es brauchten

die Röhrchen also nur noch ausgemessen zu werden. Dies blieb sogar die einzige Möglichkeit zur Bestimmung des Füllungsgrades bei der späterhin oft verwandten Methode der Volumverminderung durch Hinunterschmelzen des oberen Röhrenendes: Ein Röhrchen, mit dem die Messung beendet war, wurde in flüssige Luft so tief wie möglich eingesenkt und dann mit scharfer Flamme die Kuppe etwas einfallen gelassen. Zuerst war beabsichtigt, zur Erreichung eines gleichmässigen Abschmelzkegels das Röhrchen rotieren zu lassen, doch waren die Schwierigkeiten zu gross, und es wurde einfach mit der Flamme herumgefahren. Auch so wurde ein guter Abschmelzkegel erhalten. Das neue Volum wurde durch Ausmessen in der beschriebenen Weise bestimmt.

Untersuchungen an reinem Wasser.

1. Versuche über das Verschwinden und das Erscheinen des Meniskus.

Zunächst sei das Verhalten des Meniskus bei Erreichung des kritischen Zustandes ohne Rühren betrachtet. Etwa 1° unterhalb der kritischen Temperatur ist der Meniskus nur noch äusserst zart und eben, ein fortwährendes Spiel feiner Bläschen in seiner Nähe ist sichtbar, bei 374·05° hat sich der Meniskus ziemlich plötzlich in eine dunkle Zone aufgelöst, man hat den Eindruck, es hätte sich ein dichter Rauch entwickelt. Betrachtet man diese Erscheinung schräg von oben, so erblickt man ein schwarzes Oval. Auch ohne weitere Temperatursteigerung wird diese Zone immer heller und schliesslich sieht man an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden ist, nur noch eine Diskontinuität in der Lichtbrechung. Ein Zehntelgrad höher ist keine Inhomogenität mehr festzustellen. Nun wird 10° über die kritische Temperatur geheizt, und dann wieder langsam abgekühlt. Der Meniskus erscheint 1 bis 2 Zehntelgrade tiefer wieder, als er verschwunden war. (Auch bei sehr langsamem Abkühlen.) — Vor dem Verschwinden des Meniskus kann man oft beobachten, dass er, nachdem er schon längere Zeit feste Stellung eingenommen hatte, plötzlich noch merkliche Strecken sinkt oder steigt, besonders pflegt es zu geschehen, wenn man rührt; ich komme hierauf noch zurück. Man macht immer die Beobachtung, dass der Meniskus tiefer im Rohre wiedererscheint, als er verschwunden war, es deutet dies auf eine Sedimentation hin, und wir werden noch weitere Belege hierfür finden.

Wie bei den meisten anderen Stoffen ist es auch gelungen, im kritischen Gebiet des Wassers Opaleszenz festzustellen, doch ist sie noch nicht näher studiert. Die Grenzen, innerhalb deren die Erscheinung stattfindet, sind etwa dieselben wie bei anderen Stoffen.

2. Rührversuche.

Nach den Angaben der Literatur liess sich entnehmen, dass man bei einer Vermischung des Röhrcheninhaltes zu anderen Ergebnissen gelangen müsste. Wesentliche Erscheinungen erwiesen sich auch tatsächlich verändert; es sei ein Rührversuch herausgegriffen.

Bei tieferer Temperatur bleibt während des Erwärmens beim Kippen der Meniskus wegen der Enge des Rohres zunächst unbeweglich, allmählich — 6° unterhalb der kritischen Temperatur — wird die Oberflächenspannung so gering, dass die Flüssigkeit den Kippbewegungen nachkommt, schliesslich vermag sich der Meniskus in dem horizontal gestellten Rohre in der ganzen Länge einzustellen. Nach jedem Kippen sieht man noch eine Erscheinung, die ich vielleicht als „Krieseln" bezeichnen darf, und die darin besteht, dass die flüssige Phase lebhaft aufperlt, die Gasphase mit Schlieren durchsetzt ist. Zumeist durchzieht noch ein Regen feiner Tröpfchen das Ganze, kurz, alles ist in lebhaftester Bewegung. Bei weiterer, äusserst vorsichtiger Steigerung der Temperatur ist der Meniskus so zart geworden, dass man ihn nur noch mit Mühe sieht, das „Krieseln" wird immer feiner. Rührt man nun noch hin und wieder, so sieht man den Meniskus plötzlich nicht mehr (374·00° bis 374·10°). Das System erscheint homogen, und doch erscheint es nur so, denn wartet man etwa 10 Minuten bei konstanter Temperatur und kippt nun wieder, so sieht man etwas flüssigkeitsähnliches im Rohr entlang laufen. Es ist vielleicht dieselbe Erscheinung, die Wesendonck als „Giessen" des Nebels beschreibt[1]). Es gelingt aber nicht, eine zusammenhängende flüssige Phase zu erhalten. Nach mehrmaligem Kippen ist wieder alles homogen; diese Erscheinung kann des öfteren wiederholt werden, und wir werden sie bei den Lösungen noch in verstärktem Masse antreffen. Das ganze Verhalten deutet darauf hin, dass schwerere Teilchen sedimentieren; auch Wilip ist der Ansicht, dass in der Nähe der kritischen Temperatur sedimentierende Teilchen anzunehmen sind. Zu beachten ist auch, dass die Materie am kritischen Punkt unendlich kompressibel (theoretisch) wird, und demnach durch das Erdschwerfeld eine Dichtedifferenzierung bewirkt werden kann. Die Berechnung ist von Gouy[2]) durchgeführt worden.

Vollständige Homogenität ist bei 374·15° erreicht, hier lassen sich weder durch langes Stehen noch durch Kippen irgendwelche sicht-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 262 bis 266 (1894), siehe auch Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 489 bis 490 (1894).

[2]) Compt. rend. **115**, 720 bis 722 (1892).

baren Inhomogenitäten hervorbringen. — Wenden wir uns nun den Erscheinungen bei der Abkühlung zu: Ist bis in die Nähe der kritischen Temperatur gekühlt, so wird in kurzen Abständen gerührt. Als erstes Zeichen der beginnenden Inhomogenität treten langgestreckte Schlieren auf (374·15°), bis 374·00° bleibt das Verhalten so, dann sieht man plötzlich das ganze Rohr mit Nebel und Bläschen erfüllt. Plötzlich tritt an der Stelle, wo die Erscheinung am dichtesten ist, der Meniskus auf. Sofort verschwinden alle Bläschen im Gasraum, hier sind nur noch Schlieren sichtbar. Zumeist erscheint der Meniskus tiefer im Rohre, als er verschwunden war.

Es hat sich ergeben, dass die Versuche, bei denen gerührt wurde, erheblich definiertere Resultate zeigten, als die, bei denen in Ruhe beobachtet wurde. Die sonst beobachteten Verzögerungserscheinungen bleiben aus. — Die mögliche Genauigkeit, die man nach dieser Methode für die Bestimmung der kritischen Temperatur erreichen kann, ersieht man aus den ausgewählten Versuchen und ergibt sich zu etwa 0·2°.

Tabelle 2.

Wasser, reinst und gasfrei gefüllt.

Temperatur des Verschwindens in Graden	Temperatur des Erscheinens in Graden	Höhe, auf der der Meniskus	
		erscheint	verschwindet
374·16	374·20	0·4	0·3
374·35	374·16	0·3	0·3
374·35	374·15	0·25	0·25
374·30	374·16	0·25	0·25
374·30	374·11	0·25	0·20

Die ersten beiden Versuche sind ohne, die übrigen mit Rühren ausgeführt, beim ersten Versuch verschwanden die letzten Inhomogenitäten erst bei 374·40°. Beim letzten Versuch traten die ersten Inhomogenitäten bei 374·26° auf.

3. Die Volumabhängigkeit.

Das Koexistenzgebiet von Gas- und Flüssigkeitsphase eines Stoffes im Temperatur-Dichte-Diagramm wird bekanntlich von einer parabelähnlichen Kurve umschlossen. Der eine Ast stellt die Dichte des gesättigten Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur dar, der andere die der Flüssigkeit. Beide Kurvenäste treffen im Scheitel der Parabel zusammen, die Koordinaten dieses Punktes sind *Tkr* und *Dkr*. Durch

die Beziehung $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \infty$ findet man den Kopf der Parabel nicht rund, sondern abgeplattet[1]).

So wurde von Kuenen[2]) die kritische Zone der Kohlensäure zwischen den Dichten 0·438 und 0·470 trotz Rührens gefunden. Nach de Heen[3]) erstreckt sich das volumunabhängige Gebiet von $D = 0{\cdot}289$ bis 0·640, nach Hein[4]) zwischen 0·341 und 0·598. Von Galitzine wurde eine Dichteunabhängigkeit für Äther zwischen den Dichten 0·31 und 0·41 nachgewiesen[5]). Nach Andant[6]) hat Äther eine Zone von 0·35 bis 0·59, mit einem schwachen Maximum bei 0·53 (also nicht bei der sogen. kritischen Dichte). Centnerzwer, der die Volumabhängigkeit von Methylchlorid, Äthyläther, Methylalkohol, Ammoniak und Schwefeltrioxyd untersucht hat[7]), findet eine Unabhängigkeit durchschnittlich zwischen 0·3 und 0·4, bis auf Äthyläther und Methylalkohol, die kein dichteunabhängiges Stück zeigen.

Um die Volumabhängigkeit zu studieren, sind zwei Versuchsserien gemacht worden. Alle untersuchten Röhrchen waren mit reinstem Wasser vollständig frei von Fremdgasen gefüllt, der Inhalt der Röhrchen wurde bei der Beobachtung durchmischt. Die volumunabhängige Zone hat sich zwischen den Dichten 0·28 und 0·39 ergeben, gleichzeitig hat sich als wahrscheinlichster Wert der kritischen Temperatur des Wassers nach der ersten Serie (gemessen mit Silber-Konstantan-Element) $374{\cdot}30° \pm 0{\cdot}20°$, nach der zweiten Serie (gemessen mit Silber-Platinsilber-Element $374{\cdot}00 \pm 0{\cdot}20°$ ergeben. Es kann dieses Ergebnis als Beweis für die Leistungsfähigkeit der optische Methoden gelten, denn nach Holborn und Baumann[8]) ist die Isotherme von 374·04° noch Flüssigkeitsisotherme, während die Isotherme von 374·63° schon Gascharakter zeigt, so dass die kritische Temperatur zwischen diesen Werten liegen muss. Ferner ist die kritische Temperatur des Wassers optisch von Traube und Teichner[9]) und Rassow[10]) zu 374°, ohne Angabe der Genauigkeit, bestimmt worden.

---

[1]) Siehe auch Nernst, Lehrb., S. 75 bis 76 (1926).
[2]) Arch. néerl. (2) **1**, 274 (1898).
[3]) Zeitschr. f. kompr. Gase **2**, 113 bis 120 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 585 (1914).
[5]) Wied, Ann. **50**, 521 (1893).
[6]) Compt. rend. **170**, 1573 bis 1575 (1920).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 199 (1904).
[8]) Drud. Ann. (4) **31**, 966 (1910).
[9]) Drud. Ann. (4) **13**, 620 bis 621 (1904).
[10]) Diss. Berlin, 1920.

Schliesslich ist noch der Einfluss gasförmiger Zusätze untersucht worden. — Das Zusatzgas war einfach Luft von Atmosphärendruck; die kritische Temperatur wird hierdurch etwa um 0·2° herabgesetzt. Dieser Betrag ist also unwesentlich, jedoch sind die sonstigen Veränderungen recht bemerkenswert. Die kritische Trübung ist viel intensiver und länger beständig, eine Entmischung tritt beim Abkühlen leicht schon vor Erreichung der kritischen Temperatur ein, der Meniskus erscheint in einer dichten Nebel- und Schlierenzone. Sofortiges Rühren nach dem Verschwinden des Meniskus konnte ihn nicht wieder hervorrufen, es blieben nur die schon vorhandenen Schlieren; Opaleszenz wurde nicht gesehen.

Versuche mit Lösungen.

1. Allgemeines.

Schon die ersten Versuche von Hannay und Hogarth[1]), Lösungen bis zum kritischen Punkt und darüber zu erhitzen, hatten einwandfrei ergeben, dass der gelöste Stoff in Lösung bleibt, und die Lösung durch einen Zustand hindurchgeht, der dem kritischen Zustand des reinen Lösungsmittels sehr ähnlich ist. Sowohl die Temperatur, bei der das System homogen wird, als auch der Druck erfahren eine Erhöhung gegenüber den Daten des reinen Lösungsmittels.

Zahlreiche Versuche mit Lösungen vornehmlich in organischen Lösungsmitteln lassen bereits die qualitative Seite des kritischen Zustandes erkennen[2]). Umfangreiche Untersuchungen verdanken wir Centnerszwer und seinen Mitarbeitern. Seine Arbeiten[3]) suchen die Beziehungen im kritischen Zustande quantitativ zu erfassen, doch sei schon hier bemerkt, dass die Erfahrungen, die wir an wässerigen Lösungen gemacht haben, sich mit denen von Centnerszwer an organischen Lösungsmitteln gemachten zum Teil nicht decken, und es soll noch weiterhin untersucht werden, inwieweit wässerige Lösungen etwa eine Sonderstellung einnehmen.

Wässerige Lösungen sind erstmalig von Gabriel Bertrand und Jean Lecarme[4]) untersucht worden, und zwar Kaliumdichromat in Wasser. Die Versuche sind jedoch in anderer Richtung angelegt und

[1]) Proc. Roy. Soc. **29**, 324 (1879); **30**, 187 (1880); Chem. News **41**, 103 (1880).

[2]) Cailletet und Colardeau, Compt. rend. **108**, 1280 (1889); Pictet, Compt. rend. **120**, 64 (1895); Altschul, Zeitschr. f. kompr. Gase **1**, 207 (1898); W. Seitz, Zeitschr. f. kompr. Gase **2**, 76 (1899); Villard, Journ. Phys. Chem. (3) **5**, 453—461 (1896).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 427—501 (1903); **60**, 499 (1907); **69**, 81 (1909).

[4]) Compt. rend. **141**, 320—323 (1905); Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 38 (1906).

geben für unsere Untersuchungen wenig Anhalt. Weiterhin sind wässerige Lösungen von H. Rassow untersucht worden[1]). Auch aus seinen Versuchen liessen sich Zusammenhänge noch nicht ersehen, immerhin liess sich für die Richtung, in der die Versuche zu machen waren, ein Anhalt gewinnen.

Messungen, die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen im kritischen Zustand zu untersuchen, haben mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt, doch kann wohl mit grosser Sicherheit[2]) angenommen werden, dass die gelösten Salze eine merkliche elektrolytische Dissoziation nicht mehr aufweisen. Es sind also nicht mehr Teilchen anzunehmen, als der Molzahl entspricht.

2. Problemstellung.

Zunächst musste sich die Frage nach der Eignung des Untersuchungsmaterials erheben. Die Auswahl musste sich nach Löslichkeit und Beständigkeit richten. Über die Löslichkeitsverhältnisse konnte eine Arbeit von Étard[3]) unterrichten. Geeignet konnten erscheinen: die Halogenverbindungen der Alkalimetalle, die der Erdalkalien und die von Kobalt und Kupfer; die Nitrate, ebenfalls sehr löslich, scheiden der Zersetzlichkeit halber aus; die Sulfate weisen bis auf Kupfer und Rubidiumsulfat alle abnehmende Löslichkeit auf; von Natrium- und Kaliumsulfat liess sich etwas bestimmtes nicht voraussagen.

Die zweite Frage betraf die Beständigkeit; sie liess sich durch Literaturangaben weniger befriedigend beantworten. Probieren musste das geeignete Material ausfindig machen.

Die weiteren Gesichtspunkte ergeben sich aus der oben gegebenen Forderung für den kritischen Zustand: $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0$; $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \infty$. Es musste also besonders die Volumabhängigkeit der kritischen Temperatur für die Lösungen untersucht werden, um festzustellen, ob die gefundenen Kurven den Forderungen der Theorie entsprechen und so eventuell ein Beweis gefunden werden konnte, dass die Lösungen durch einen echten kritischen Zustand hindurchgehen. Bei positivem Ausfall musste sich dann die weiter schon von Centnerszwer aufgeworfene Frage erheben, welche Gesetzmässigkeiten bestehen zwischen der Konzentration der aufgelösten Substanz und der dadurch bewirkten Temperaturerhöhung.

[1]) Diss. Berlin 1920.

[2]) Siehe besonders die Messungen von Noyes und Coolidge, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 375 (1903).

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 550 (1894).

Und noch eine Frage war zu bedenken. Kann die kritische Kurve (in Temperatur-Dichte-Diagramm) von der Löslichkeitskurve beeinflusst werden? Die nebenstehenden Figuren geben die möglichen Lagen der kritischen Kurve zur Löslichkeitskurve. Der Fall Fig. 3 ergibt, dass, von sehr hohen Konzentrationen abgesehen, die kritische Kurve immer im Gebiet der ungesättigten Lösungen verläuft, man beobachtet also bei allen Konzentrationen kritische Erscheinungen, doch liegt niemals die Sättigungskonzentration vor. Dieses Verhalten wird von mehreren Salzen erfüllt.

Der Fall Fig. 4 ist das Gegenteil des ersten. Hier verläuft die kritische Kurve fortwährend im heterogenen Gebiet, die Salze werden also

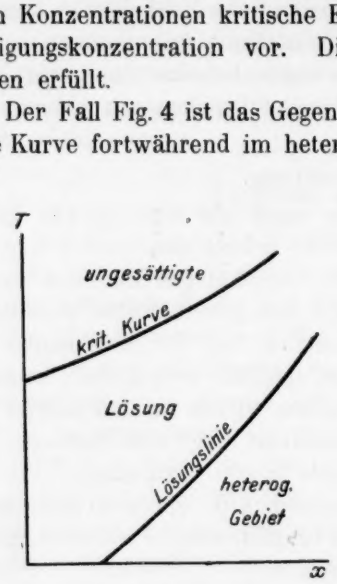


Fig. 3.

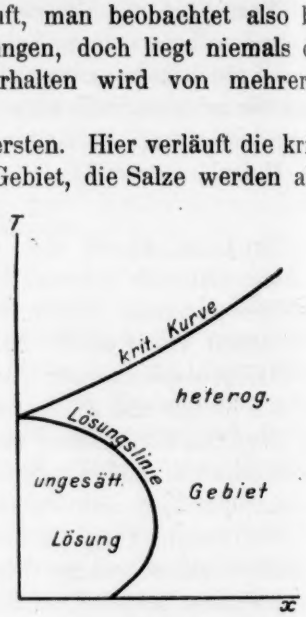


Fig. 4.

beim Erhitzen vor Erreichung der kritischen Temperatur schon ganz oder zum Teil ausfallen. Dies geschieht bei vielen Salzen; sie sind zur Untersuchung nicht geeignet.

Dem Fall Fig. 5 ist von A. Smits eine besondere Untersuchung gewidmet worden[1]). Es ergibt sich, dass bei einer Lage der Löslichkeitskurve: $cp\,qd$ und der kritischen Kurve $ap\,qb$, also gegenseitigem Schnitt in p und q, zwischen diesen beiden Punkten p und q kritische Phänomene unmöglich sind, weil das heterogene Gebiet durschnitten wird. Am Beispiel des Systems Anthrachinon—Äther wurden die Überlegungen nachgeprüft, und zwar wurde ein Rohr mit 45 % Äther und 55 % Anthrachinon gefüllt; beim Erwärmen zeigt sich folgendes Bild: bis 195° ist das System dreiphasisch: fester Bodenkörper, gesättigte Lö-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 663—676 (1903).

sung und Gasphase. Der Meniskus verschwindet bei dieser Temperatur (T_1), es ist die kritische Temperatur der gesättigten Lösung. Bei weiterem Erhitzen verdampft das Anthrachinon seiner Tension gemäss bis 241° (T_2); hier werden wieder kritische Erscheinungen beobachtet, es wird flüssige Phase neugebildet, das System ist also wieder dreiphasisch. Bei steigender Temperatur löst sich stets mehr Anthrachinon, bis bei 247° (T_3) alles gelöst ist (zweiphasisches System); schliesslich wird bei 350° (T_4) das System einphasisch. Doch scheint wegen der besonderen Löslichkeitsverhältnisse der beiden Komponenten dieses Beispiel nicht ganz einwandfrei. Bei unseren Untersuchungen wurde kein Beispiel für diesen Fall gefunden.

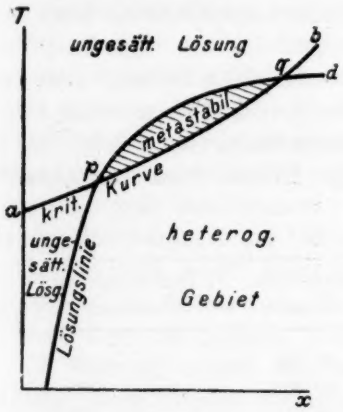


Fig. 5.

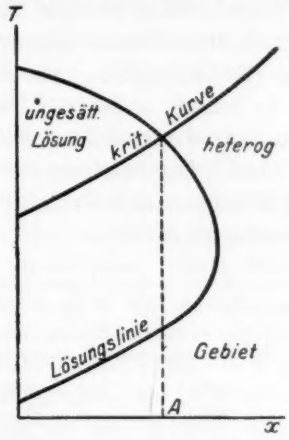


Fig. 6.

Der letzte Fall ist durch Fig. 6 angedeutet. Es liegt hier eine Substanz mit maximaler Sättigungskonzentration und einem negativen Löslichkeitskoeffizienten bei höherer Temperatur vor. Bis zu den Konzentrationen des Punktes A ist das Verhalten der Lösungen das einer ungesättigten Lösung; sie zeigen kritische Erscheinungen, aber bei mehr oder weniger höheren Temperaturen fallen die Salze zum Teil aus. Am Punkt A misst man die kritische Temperatur einer Sättigungskonzentration. Über den Punkt A hinaus zeigen die Lösungen das Verhalten des Falles II. Verschiedene Salze haben ein derartiges Verhalten gezeigt.

3. Die orientierenden Versuche.

Die ersten Versuche sollten dazu dienen, das Material für die späteren systematischen Versuche zu gewinnen. Dann sollte ähnlich wie beim reinen Solvens geprüft werden, wie genau sich die kritische

Zone bei den Lösungen beobachten lässt; drittens, welche Zeit die Diffusion des gelösten Stoffes beansprucht, ob sie vollständig ist oder nicht, und schliesslich, ob durch Rühren schnellere und bessere Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgt.

Nach den Arbeiten von Rassow schien Tellursäure die bestgeeignete Substanz zu sein. Es wurden also zunächst Versuche mit Tellursäurelösungen angestellt, deren wesentliche Erscheinungen an zwei Beispielen gezeigt sein mögen.

In einem Röhrchen, das mit einer 6%igen Lösung und einem Füllungsgrad von 0·31 gefüllt war, stieg zunächst der Meniskus etwas im Rohre, dann erfolgte ein langsames Eindampfen bis 440°, unten setzte sich ein fester Körper ab, der sich beim Abkühlen nicht wieder löste (Tellurdioxyd).

In einem anderen Röhrchen mit derselben Lösung, aber einem Füllungsgrad von 0·39, verschwand der Meniskus beim ersten Erhitzen bei 384·7° und erschien tiefer im Rohre wieder bei 385·0°. Mit diesem Röhrchen wurden nun die in der Tabelle 3 zusammengestellten Versuche gemacht.

Tabelle 3.

Temperatur des Verschwindens in Graden	Dann erhitzt auf Grad	Dauer des Erhitzens	Temperatur des Wiedererscheinens in Graden
383	430	30 Min.	382
382	430	45 Min.	380
380	430	42 Std.	374·2

Im Röhrchen befand sich festes Telluroxyd, zum Teil in kristallisierter Form. Weitere Röhrchen zeigten ganz ähnliches Verhalten. Aus allen Versuchen ging hervor, dass Tellursäure bei der kritischen Temperatur des Wassers nicht mehr gegen ihr eigenes Solvens beständig ist. Sie spaltet Sauerstoff ab, und das unlösliche Dioxyd scheidet sich aus.

Wohl erhält man, wie Rassow, im Anfang für die molekulare Erhöhung einen Wert von etwa 400, doch sinkt dieser bald, und da man durchaus nicht sicher ist, dass schon nach sehr kurzer Zeit merkliche Anteile zersetzt sind, so muss der Wert 400 als wahrscheinlich zu gering gelten. Jedenfalls ist Tellursäure unbrauchbar.

Versuche mit Lösungen organischer Stoffe zeigten nur negative Ergebnisse.

Die Versuche mit den Halogenverbindungen der Alkalimetalle wurden zunächst mit höheren Konzentrationen begonnen, als sie von

Rassow verwandt worden sind. Das Ziel der Versuche war, die Sättigungskonzentration zu erreichen. Die Einzelheiten der zahlreichen Versuche übergehe ich und teile nur die wichtigen Ergebnisse mit.

Die Konzentration lässt sich ohne weiteres bis auf 1 Mol/Liter steigern, ohne dass das heterogene Gebiet beschritten wird. Man erhält durchweg kritische Erscheinungen, wenngleich es mit steigender Temperatur immer schwieriger wird, diese noch zu beobachten, denn das Dichteintervall, in dem die Erscheinungen auftreten, wird mit höheren Konzentrationen immer enger; ausserdem macht sich hier die Sedimentation des gelösten Stoffes störend bemerkbar, so dass für die quantitativen Versuche auf Konzentrationen über 0·684 Mol/Liter verzichtet worden ist. Ihrem ganzen Verhalten nach erschienen die Halogenverbindungen der Alkalimetalle (*NaCl*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, *RbCl*) als geeignetes Versuchsmaterial.

Die nächsten Versuche wurden mit Kupferchloridlösungen angestellt. Es hat sich bald herausgestellt, dass es nicht unangegriffen bleibt. Auffallend war, dass die Lösungen ungewöhnlich kleine Konstanten zeigten; es wurde dann bemerkt, dass die Röhrchen, die längere Zeit erhitzt worden waren, in der Kälte Kristalle ausschieden. Diese Kristalle konnten zweierlei sein: Kupferchlorür oder Kupferoxychlorid. Die Versuche, die zur Klärung der Frage gemacht worden sind, haben kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt, doch liegt wahrscheinlich ein Oxychlorid vor. Die Kristalle neigen sehr zu Übersättigungen, so dass sie mitunter erst durch Klopfen erscheinen. Sicher ist jedoch, dass sich bei der kritischen Temperatur ein Gleichgewichtszustand herausbildet, denn diese nimmt nach anfänglichem Sinken konstante Werte an.

Versuche mit Kobaltchloridlösungen zeigten Trübung des Röhrcheninhaltes, und zwar um so stärker, je länger man erhitzt hatte.

Die Untersuchungen wurden weiter auf die Verbindungen der Erdalkalien ausgedehnt. Calciumchlorid erwies sich als sehr löslich und beständig, leider hat die Untersuchung so grosse Schwierigkeit gehabt, dass sie nicht fortgesetzt werden konnte. Befinden sich minimale Spuren der Lösung noch an der Stelle der Kapillare, wo abgeschmolzen werden soll, so findet durch den geringen Einschluss beim Abschmelzen ein Entglasen des Quarzes statt und das Röhrchen zerspringt, bevor die kritische Temperatur erreicht ist. Die wenigen Resultate, die erhalten wurden, sind den Ergebnissen beim Natriumchlorid durchaus analog.

Strontiumchlorid erwies sich ebenfalls als löslich, doch zeigte sich hier eine Erscheinung, die wir beim Bariumchlorid noch ausgeprägter finden werden. Die Strontiumchloridlösungen verwirklichen den Fall IV,

die Löslichkeit des Strontiumchlorids ist bei höheren Temperaturen fallend und die Löslichkeitskurve kommt mit der kritischen Kurve zum Schnitt.

So verschwand in einem Röhrchen mit einer 4·2%igen Strontiumchloridlösung und einem Füllungsgrad von 0·36 der Meniskus bei 382°. Gleich nach dem Verschwinden tritt ein „Kriseln" im Rohre auf, das sich abwärts hewegt, hin und wieder tritt eine Andeutung von einem Meniskus auf, bis sich schliesslich bei 383·5° unten ein neuer, zunächst noch sehr zarter Meniskus einstellt. Dieser wird bei weiterer Temperatursteigerung stärker und mehr gewölbt, die Flüssigkeit dampft äusserst langsam ein und schliesslich befindet sich eine sehr viskose Masse im untersten Teil des Röhrchens. Bei sinkender Temperatur steigt der Meniskus wieder nach oben, wird zarter und flacher.

Um das sehr merkwürdige Verhalten der Bariumchloridlösungen zu erläutern, mögen zwei charakteristische Versuche kurz beschrieben sein.

Bariumchlorid, 6·058 %, $F = 0·38$. Bevor der Meniskus verschwindet, erscheint plötzlich bei 378·5° ein zweiter Meniskus in der unteren Spitze; dieser zweite Meniskus wandert schnell aufwärts, eine Zeitlang stehen beide ziemlich dicht übereinander, bei 381·2° verschwindet der obere Meniskus. Ein Grad höher verschwindet auch der untere Meniskus unter sofortiger Auskristallisation. Beim Abkühlen verhielt sich das Röhrchen folgendermassen: Bei 381·8° erscheint der Meniskus, es befinden sich in diesem Augenblick also im Rohre: Kristalle, Flüssigkeit, Gasphase. Bei 379·5° lösen sich die Kristalle, es tritt ein neuer Meniskus auf, jetzt sind also im Rohre: zwei flüssige Phasen und eine Gasphase. Rührversuche haben gezeigt, dass beide Flüssigkeiten unvermischbar sind und gegeneinander durchaus im stabilen Gleichgegewicht stehen.

Bariumchlorid, 6·058 %, $F = 0·45$. Der Meniskus verschwindet in der oberen Spitze bei 380·6°, bei weiterer vorsichtiger Temperatursteigerung erscheint ein neuer Meniskus in der unteren Spitze bei 380·8°, er wandert aufwärts; die Auskristallisation erfolgt bei 392·0°. Beim Abkühlen lösen sich erst die Kristalle, dann vermindert sich die entstandene flüssige Phase (sie verdampft bei fallender Temperatur) und schliesslich verschwindet der Meniskus bei 381·0°. Man kann ihn beliebig oft erscheinen und verschwinden lassen, nur sind die dazu notwendigen Temperaturänderungen immer entgegengesetzt denen, die man zum Erscheinen oder Verschwindenlassen eines gewöhnlichen Meniskus braucht. Kühlt man bis auf 380·4°, so erscheint der erste Meniskus wieder.

Die Verhältnisse scheinen nun so zu liegen: Bei der untersuchten Strontiumchloridlösung wird zunächst die kritische Kurve erreicht, bald darauf die Sättigungskurve, und das Salz müsste nun ausfallen. Es fällt aber nicht kristallisiert aus, sondern als Lösung von Wasser in Strontiumchlorid. Die beiden Lösungen, Strontiumchlorid in Wasser und Wasser in Strontiumchlorid sind nicht ineinander löslich. Beim Bariumchlorid geschieht der Vorgang der Trennung beider Lösungen schon vor Erreichung der kritischen Kurve und ein Teil des Bariumchlorids (vermutlich die Hauptmenge) scheidet sich als Lösung: Wasser in Bariumchlorid, ab. Doch muss diese Phase schon einen beträchtlichen Dampfdruck haben, denn alsbald erfolgt die Auskristallisation.

Nunmehr wurden einige Sulfate untersucht. Natriumsulfatlösungen schieden schon bei 320° feste Phase ab, und die Lösung, obwohl 5%ig eingefüllt, zeigte nur eine unwesentliche Erhöhung der kritischen Temperatur. Bei noch weiterem Erhitzen schieden sich an der Wand des Röhrchens lange, dünne Kristallnadeln ab. Ganz ähnlich verhielt sich Kaliumsulfat.

Rubidiumsulfat bleibt bei den untersuchten Konzentrationen gelöst, jedoch nicht von Wasser unangegriffen. Röhrchen, die längere Zeit auf der kritischen Temperatur verweilt hatten, waren getrübt, ausserdem zeigten die Lösungen ein ähnliches Verhalten wie die Bariumchloridlösungen. Kurz vor der kritischen Temperatur zerfällt die flüssige Phase in zwei nicht mischbare Flüssigkeiten. Der Meniskus der oberen Flüssigkeit verschwindet bei 378·9°, der zweite sinkt bei weiterer Temperatursteigerung ab; ob schliesslich Auskristallisation erfolgt, war bei den stark angegriffenen Rohrwandungen nicht sicher zu beurteilen. Je länger man beobachtet, um so mehr sinkt die kritische Temperatur, und schliesslich ist ein zweiter Meniskus nicht mehr zu sehen.

Lösungen von Kupfersulfat geben ebenfalls ein Beispiel zum Fall IV. Ein Röhrchen mit 0·125 % Kupfersulfat zeigte eine kritische Temperatur von 374·8°, vorher hatte sich schon Salz ausgeschieden. Bei weiterer Temperatursteigerung fallen noch die letzten Anteile aus. Der Meniskus erschien bei 374·56° bis 374·25° wieder. Der Schnitt der kritischen Kurve mit der Löslichkeitskurve liegt also bei sehr kleinen Konzentrationen.

Das Ergebnis der Versuche war demnach, dass nur die Halogenverbindungen der Alkalimetalle als wirklich einwandfrei zu den quantitativen Versuchen verwandt werden konnten.

4. Das Verschwinden und Erscheinen des Meniskus.

Wir wenden uns nun den Erscheinungen, die beim Verschwinden und Entstehen der flüssigen Phase auftreten können, zu, und zwar betrachten wir zunächst ein Röhrchen, dessen Inhalt nicht durchgemischt wird. Als Beispiel diene ein Versuch mit einer Natriumchloridlösung: 1·000 % und $F = 0{\cdot}364$. Der Meniskus wird mit steigender Temperatur immer schwächer und weniger gekrümmt, bei 385·0° ist er so zart, dass er kaum noch wahrzunehmen ist, und weiter 0·15° höher ist nichts mehr von ihm sichtbar; gleich danach erscheint an der Stelle, wo er sich befand, eine starke Trübung, die sich etwa über $^1/_2$ mm ausdehnt. Sie ist in der Mitte am dichtesten, nach den Rändern zu heller, so dass ein allmählicher Übergang zu der völlig ungefärbten Gas- und Flüssigkeitsphase stattfindet. Mitunter ist in diesem Stadium Opaleszenz zu beobachten. Mit steigender Temperatur wird die Trübung schnell heller und ist bei 385·45° nicht mehr bemerkbar, doch ist an ihrer Stelle eine eigentümliche Diskontinuität in der Lichtbrechung zu sehen. Oberhalb 385·65° haben alle Inhomogenitätserscheinungen aufgehört. Um aber etwa nicht sichtbare Dichtedifferenzen oder ähnliches sicher zu beseitigen, wird etwa 20° weiter aufgeheizt, eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten und dann vorsichtig abgekühlt. Bei 385·15° entsteht plötzlich eine starke Trübung, die in einen Regen feiner Bläschen ausartet; bei 385·13° entsteht hieraus der Meniskus, sofort hört das „Kriseln" im Gasraum auf. Hier sind nur noch hin und wieder langgestreckte Schlieren zu sehen, die Flüssigkeit perlt und schäumt weiter. Ein Grad tiefer ist auch hier jede Kondensationserscheinung vorüber.

Nicht immer sind die Erscheinungen dieselben, es treten die mannigfachsten Verzögerungserscheinungen auf. Besonders interessant ist hierfür das Verhalten eines Röhrchens mit einer Natriumchloridlösung: 2·000 %, $F = 0{\cdot}396$. Das Verschwinden des Meniskus war normal, beim Abkühlen erschienen in dem allgemeinen Kriseln zwei Menisken, einer unterhalb, der andere oberhalb jener Stelle, an der der Meniskus verschwunden war, der obere weniger deutlich ausgebildet. Beide wandern aufeinander zu, bis schliesslich auf der Mitte ein wohlausgebildeter Meniskus steht. Die Höhe, auf der die Menisken erscheinen, ist durchaus variabel, ebenso ihr gegenseitiger Abstand; mitunter wird auch nur ein Meniskus erhalten. Die Erscheinung ist auch bemerkbar, wenn durch Rühren Dichteausgleich bewirkt worden war und mit der Abkühlung etwa eine Viertelstunde gewartet wurde. Das ganze Ver-

halten, das auch an anderen Röhrchen mit höher konzentrierten Lösungen beobachtet wurde, deutet auf eine Sedimentation der gelösten Teilchen hin, die kurz vor der Rückbildung der flüssigen Phase auftritt, ähnlich, wie sich die Dichte der reinen Stoffe vor der Bildung des Meniskus differenziert.

5. Einfluss des Rührens.

Wir betrachten dasselbe Röhrchen, diesmal sorgen wir aber für Durchmischung des Inhalts. — Nach jedem Rühren schäumt der Inhalt des Röhrchens, und der Meniskus steht höher im Rohre, um aber gleich wieder abzusinken. Während bei Versuchen ohne Durchmischung die Stellung des Meniskus im allgemeinen fest ist, bemerkt man beim Rühren, wenn viel flüssige Phase vorhanden ist, ein Steigen des Meniskus, umgekehrt, wenn wenig vorhanden ist, ein Absinken, meist erst kurz vor dem Verschwinden des Meniskus, man erreicht also durch das Rühren eine schnellere Einstellung des Dichtegleichgewichts. Der Meniskus verschwand in diesem Fall bei 385·1° ohne Trübung, auch Opaleszenz ist nicht sichtbar. Lassen wir das Röhrchen ein Weilchen in lotrechter Stellung und neigen es vorsichtig, so sieht man etwas Flüssigkeitsähnliches die Rohrwandung entlang fliessen. Rührt man kräftiger, so sieht man mehr oder weniger starke Schlierenbildung, doch erreicht man auf keine Weise eine zusammenhängende flüssige Phase. Oberhalb 386·20° sind keine Inhomogenitäten mehr sichtbar. Beim Abkühlen erscheinen 2 bis 3 Zehntelgrade vor dem Erscheinen des Meniskus Schlieren, die mit weiterem Fallen der Temperatur intensiver werden, bis schliesslich ein starker Nebel auftritt, in dem der Meniskus erscheint (385·10°).

6. Verteilung des Salzes im Röhrchen.

Um die Verteilung des gelösten Stoffes im Rohre besser beurteilen zu können, wurden gefärbte Lösungen untersucht, und zwar Kobalt- und besonders Kupferchloridlösungen. Durch passend eingestellte Farbfilter wurde das Licht der Projektionslampe möglichst weisswirkend gemacht (siehe auch die Zeichnung S. 80).

Erwärmt man ohne zu rühren, so bleibt bis zum Verschwinden des Meniskus der Gasraum im Falle des Kobaltchlorids ungefärbt, im Falle des Kupfersulfats erfolgt eine leichte Anfärbung, besonders direkt über dem Meniskus. Dieser verschwindet unter der üblichen Schwarmbildung und nachdem auch diese vorüber ist, stehen die stark gefärbte Flüssigkeitsphase und die fast farblose Gasphase ohne Trennungsfläche

gegeneinander. Äusserst langsam erfolgt nun ein Hineindiffundieren des Salzes in den Gasraum, bis nach langer Zeit eine, soweit man das mit dem Auge erkennen kann, gleichmässige Färbung erreicht ist. Je nach Konzentration und Füllungsgrad sind hierzu 1 bis 24 Stunden erforderlich. Ist der Meniskus tief im Rohre verschwunden, so erreicht man diesen Zustand überhaupt nicht. — Nach vollständiger Homogenität kühlen wir jetzt wieder ab, der Meniskus erscheint unter „Krieseln", nach seiner Bildung entfärbt sich der Gasraum, beim Kobaltchlorid sofort, beim Kupferchlorid etwa 2° tiefer.

Wir betrachten nun das Verhalten während des Rührens: Schon unterhalb der kritischen Temperatur wird eine merkliche Anfärbung der Gasphase erzielt, und in dem Augenblick, in dem der Meniskus verschwindet, sind beide Phasen etwa gleich intensiv gefärbt. Nach dem Verschwinden des Meniskus beobachtet man die üblichen Schlieren, doch erfolgt eine sichtbare Veränderung der Färbung nicht, auch wenn längere Zeit nicht gerührt worden war. — Die Kondensationserscheinungen beim Abkühlen erfolgten wie gewöhnlich, die Gasphase entfärbte sich schnell nachdem der Meniskus gebildet worden war. Aus diesen Versuchen erhellte nochmals die Notwendigkeit des Rührens während der Messung, um starke Verzögerungserscheinungen zu vermeiden.

Das zunächst am meisten überraschende Ergebnis war, dass nicht, wie erwartet, verschiedene Temperaturen gefunden wurden, für das Verschwinden des Meniskus in Ruhe und während des Rührens, sondern in dem oben beschriebenen Fall waren sie beide dieselbe: 386·26°. In anderen Fällen wurden gegenseitige Abweichungen von 3 bis 5 Zehntelgraden konstatiert, bei sehr hohen Konzentrationen auch bis zu einem Grad; jedenfalls keine Differenzen, wie man sie nach der vollständig verschiedenen Verteilung in beiden Fällen erwarten sollte. Wir werden am Schluss versuchen, eine Erklärung zu geben.

7. Messungen zur Frage der Volumabhängigkeit.

Untersucht man Röhrchen verschiedenen Füllungsgrades, so findet man nur in einem gewissen Dichtebereich kritische Erscheinungen, in den anderen Röhrchen versiedet die Flüssigkeit, oder sie erfüllt das ganze Rohr vor Erreichung der kritischen Temperatur, man erhält sogenannte Tau- und Siedepunkte. — Für eine grössere Reihe von Lösungen wurden systematische Untersuchungen zur Entscheidung der Frage der Volumabhängigkeit unternommen. Sie sind den unter 8. aufgeführten Tabellen entnommen und in der beistehenden Fig. 7

zusammengestellt. Man sieht deutlich, nach anfänglich stetigem Verlauf bei niedrigen Dichten wird die Kurve ziemlich plötzlich unstetig und verläuft der Dichteachse ungefähr parallel, es ist dies das eigentliche Gebiet der kritischen Erscheinungen. Bei höheren Dichten, wo der Meniskus in der oberen Spitze verschwindet, nimmt die Kurve wieder stetigen Verlauf an. Für wässerige Lösungen gilt also die von Centnerzwer gemachte Erfahrung, dass der kritische Punkt der Lösungen kein ausgezeichneter Punkt im Temperatur-Dichte-Diagramm ist, nicht. Das unstetige Stück stellt die kritische Zone der Lösungen dar; durch seine ungefähr parallele Lage zur Ordinate ist der Beweis

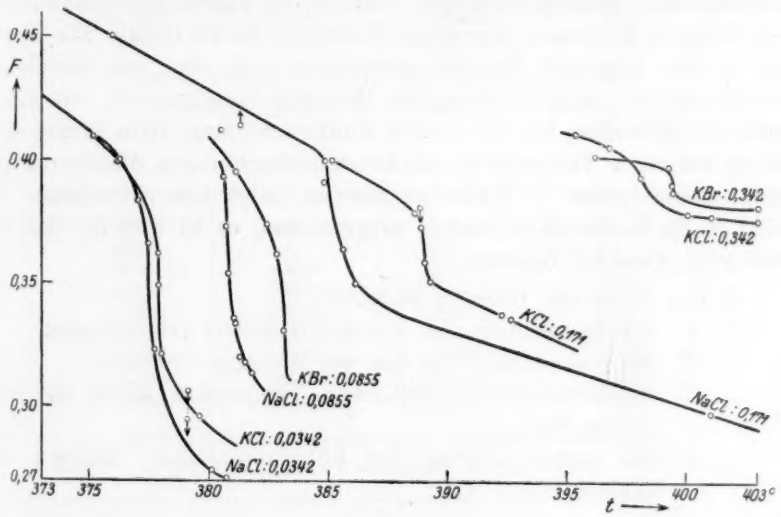


Fig. 7.

erbracht, dass die Lösungen durch einen wahren kritischen Zustand hindurchgehen. — Mit höheren Konzentrationen wird dieses Stück immer weniger ausgedehnt, so dass es schwer fällt, die passenden Dichten zu treffen; bis zu den untersuchten Konzentrationen scheint es immer noch zu bestehen, es sei aber bemerkt, dass das Verhalten sehr konzentrierter Lösungen schon wesentlich verändert ist, besonders macht sich hier der Einfluss einer Sedimentation des gelösten Stoffes geltend. Ausserdem scheint die Verteilung in der Gasphase viel langsamer zu erfolgen, als bei den niedrigeren Konzentrationen, so dass der Meniskus nicht mehr deutlich bei einer Temperatur verschwindet, sondern zumeist in einem Temperaturintervall.

8. Messungen zur Frage der Erhöhung der kritischen Temperatur durch Auflösung der Salze.

Schon bei den qualitativen Versuchen erschien es wenig wahrscheinlich, dass eine Beziehung zwischen Konzentration und Temperaturerhöhung besteht, wie sie von Centnerzwer gefolgert worden war. Weder schien der Zusammenhang linear zu sein, noch wurden durch gleichmolare Lösungen gleiche Erhöhungen hervorgebracht. — Zur Prüfung dieser Frage wurden von den Salzen, die sich als geeignet herausgestellt hatten, eine Reihe von Lösungen hergestellt, und zwar so, dass mit einer Konzentration von 0·04275 Mol/Liter anfangend, die Konzentration ständig verdoppelt wurde. Die zugrunde liegende Funktion (Reihe o. ä.) musste sich so am leichtesten finden lassen. Die Werte, die in den folgenden Tabellen angegeben sind, sind aus sämtlichen Beobachtungen gemittelt, denn der Meniskus verschwindet, wie schon bemerkt, besonders bei den hohen Konzentrationen nicht immer eindeutig bei einer Temperatur, die Einzelbeobachtungen differierten um einige Zehntelgrade. — Weiterhin wurden einige Konzentrationen, die nicht in die Skala hineinpassten, umgerechnet, es ist dies bei den betreffenden Tabellen bemerkt.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

T_1: die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet,
T_2: die Temperatur, bei der der Meniskus erscheint,
ΔT: die Erhöhung der kritischen Temperatur durch das aufgelöste Salz,
D: die mittlere Dichte des Röhrcheninhaltes, bezogen auf Wasser von 4° C.

Tabelle 4. Natriumchloridlösungen.

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
0·0342 Mol/Liter			
0·189	396·5	389·6	22·3
0·275	380·75	380·55	6·4
0·274	380·05	379·7	5·7
0·295	379·15	379·13	4·95
0·323	377·85	377·65	3·55
0·366	377·55	377·35	3·15
0·383	377·00	376·75	2·75
0·400	376·45	376·30	2·15

Mittlere kritische Temperatur für Natriumchloridlösung 0·04275 Mol/Liter. $\vartheta = 378{\cdot}1°$, $\Delta T = 3{\cdot}9°$ (berechnet aus 0·0342 Mol/Liter).

Tabelle 4.

Natriumchloridlösungen (Fortsetzung).

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·0855 Mol/Liter		
0·314	381·80	381·70	7·55
0·318	381·55	381·50	7·30
0·320	381·20	381·00	6·90
0·336	381·00	380·85	6·75
0·335	381·20	381·05	6·85
0·355	380·70	380·70	6·5
0·373	381·10	381·10	6·85
0·393	380·85	380·75	6·6
Mittlere kritische Temperatur der Natriumchloridlösung 0·0855 Mol/Liter. $\vartheta = 380·95°$, $\Delta T = 6·65°$.			
	0·171 Mol/Liter		
0·262	421	—	etwa 47
0·288	401	394	etwa 27
0·296 (?)	420·9	420·7	46·6
0·350	386·30	386·15	11·9
0·364	385·65	385·50	11·4
0·391	384·65	384·50	10·4
0·400	384·82	384·75	10·55
0·414	381·30	381·05	6·0
0·452	376·40	376·00	2·2
Mittlere kritische Temperatur der Natriumchloridlösung 0·171 Mol/Liter. $\vartheta = 385·55°$, $\Delta T = 11·35°$.			
	0·342 Mol/Liter		
0·382	395·40	395·30	21·15
0·396	394·35	394·35	20·15
0·394	394·80	394·80	20·60
Mittlere kritische Temperatur der Natriumchloridlösung 0·342 Mol/Liter. $\vartheta = 394·65°$, $\Delta T = 20·45°$.			
	0·684 Mol/Liter		
0·39	406·8	406·3	32·35
	0·810 Mol/Liter		
—	411·0	410·5	36 bis 37

Tabelle 5. Kaliumchloridlösungen.

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·0344 Mol/Liter		
0·297	379·65	379·60	5·2
0·306	379·10	379·10	4·9
0·320	377·98	377·90	3·75
0·349	377·95	377·85	3·70
0·362	377·85	377·80	3·60
0·399	376·12	375·95	1·85
0·410	375·20	375·15	1·0
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumchloridlösung 0·04275 Mol/Liter. $\vartheta = 378{\cdot}85°$, $\Delta T = 4{\cdot}55°$ (berechnet aus 0·0344 Mol/Liter).			
	0·0672 Mol/Liter		
0·336	380·95	380·80	6·7
0·347	380·65	380·65	6·45
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumchloridlösung 0·0855 Mol/Liter. $\vartheta = 382{\cdot}7°$, $\Delta T = 8{\cdot}35°$ (berechnet aus 0·0672 Mol/Liter).			
	0·171 Mol/Liter		
0·336	392·55	392·70	18·40
0·338	392·30	392·15	18·05
0·351	389·30	389·15	15·05
0·359	388·95	388·85	14·70
0·381	388·75	388·65	14·50
0·373	388·95	388·95	14·75
0·379	388·45	388·30	14·20
0·400	385·10	384·90	10·80
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumchloridlösung 0·171 Mol/Liter. $\vartheta = 389{\cdot}0°$, $\Delta T = 14{\cdot}7°$.			
	0·342 Mol/Liter		
0·330	470	—	etwa 100
0·345	414	414·75	etwa 40·6
0·360	417	—	etwa 42·8
0·374	406·05	405·80	31·7
0·378	401·00	401·00	26·8
0·378	400·65	400·45	26·35
0·394	398·05	397·95	23·80
0·406	396·70	396·50	22·40
0·411	395·25	394·90	20·90
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumchloridlösung 0·342 Mol/Liter. $\vartheta = 398{\cdot}3°$, $\Delta T = 23{\cdot}9°$.			
	0·58 Mol/Liter		
0·39	407·5	—	33

Tabelle 6. Kaliumbromidlösungen.

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·0386 Mol/Liter		
0·331	379·10	379·10	4·90
0·351	379·20	379·15	4·95
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumbromidlösung 0·04275 Mol/Liter. $\vartheta = 379·6°$, $\Delta T = 5·3°$ (berechnet aus 0·0386 Mol/Liter).			
	0·0850 Mol/Liter		
0·331	383·20	382·90	8·85
0·362	382·80	382·70	8·55
0·374	382·35	382·15	8·05
0·395	381·15	381·00	6·90
0·412	380·70	380·60	6·45
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumbromidlösung 0·0850 Mol/Liter. $\vartheta = 383·0°$, $\Delta T = 8·7°$.			
	0·171 Mol/Liter		
0·359	390·60	390·50	16·35
0·365	390·10	390·20	15·90
0·368	389·25	389·20	15·05
0·369	389·00	388·90	14·75
0·375	388·10	389·00	14·85
0·380	387·00	386·70	12·70
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumbromidlösung 0·171 Mol/Liter. $\vartheta = 389·35°$, $\Delta T = 15·15°$.			
	0·343 Mol/Liter		
0·359	415·05	415·20	40·7
0·365	413·95	413·45	39·3
0·402	396·25	396·15	22·0
0·390	399·40	399·40	25·2
0·398	399·15	398·90	24·7
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumbromidlösung 0·343 Mol/Liter. $\vartheta = 399·35°$, $\Delta T = 25·15°$.			

Tabelle 7. Kaliumjodidlösungen.

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·04275 Mol/Liter		
0·342	379·90	379·80	5·60
0·371	379·50	379·40	5·20
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumjodidlösung 0·04275 Mol/Liter. $\vartheta = 379·50°$, $\Delta T = 5·25°$.			

Tabelle 7. Kaliumjodidlösungen (Fortsetzung).

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·0855 Mol/Liter		
0·310	388·4	388·4	14·2
0·352	382·7	382·6	8·5
0·358	382·8	382·7	8·55
0·356	382·8	382·8	8·6
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumjodidlösung 0·0855 Mol/Liter. $\vartheta = 382·75°$, $\Delta T = 8·55°$.			
	0·171 Mol/Liter		
0·357	391·8	391·6	17·5
0·370	389·2	389·0	14·9
0·382	386·7	386·7	12·4
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumjodidlösung 0·171 Mol/Liter. $\vartheta = 389·2°$, $\Delta T = 14·9°$.			
	0·338 Mol/Liter		
0·368	411·2	410·9	37·3
0·370	404·6	—	30·4
0·382	401·0	400·8	26·7
0·406	398·0	397·95	23·8
0·412	397·0	396·6	22·6
Mittlere kritische Temperatur der Kaliumjodidlösung 0·342 Mol/Liter. $\vartheta = 399·0°$, $\Delta T = 25·8°$.			

Tabelle 8. Rubidiumchloridlösungen.

D	T_1 in Grad	T_2 in Grad	ΔT in Grad
	0·0975 Mol/Liter		
0·303	384·6	384·6	10·4
0·323	384·00	383·85	9·75
Mittlere kritische Temperatur der Rubidiumchloridlösung 0·0855 Mol/Liter. $\vartheta = 382·95°$, $\Delta T = 8·75°$ (berechnet aus 0·0975 Mol/Liter).			
	0·0481 Mol/Liter		
0·354	380·10	380·00	5·85
Mittlere kritische Temperatur der Rubidiumchloridlösung 0·04275 Mol/Liter. $\vartheta = 379·4°$, $\Delta T = 5·20°$ (berechnet aus 0·0481 Mol/Liter).			

Wir stellen die Ergebnisse der vorigen Tabellen noch einmal zusammen, und zwar wird eingetragen: In der ersten Spalte die Konzentration in Molprozenten in ihrem hundertfachen Wert, in der zweiten die entsprechenden Erhöhungen der kritischen Temperatur, in der dritten die Temperatur, die sich aus einem linearen Zusammenhange errechnen würde, in der vierten den natürlichen Logarithmus der Konzentration, in der fünften den natürlichen Logarithmus der Temperaturerhöhungen (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9. Zusammenhang zwischen Temperaturerhöhung und Konzentration.

$100x$	ΔT	ΔT ber.	ln $100x$	ln ΔT
Natriumchloridlösungen				
4·275	3·9	—	1·45	1·36
8·55	6·65	7·8	2·14	1·90
17·1	11·35	15·6	2·84	2·43
34·2	20·45	31·2	3·53	3·03
68·4	32·35	62·4	4·22	3·48
85·5	36·5	78·0	4·44	3·58
Kaliumchloridlösungen				
4·275	4·55	—	1·45	1·512
8·55	8·35	9·11	2·14	2·12
17·1	14·7	18·22	2·84	2·68
34·2	23·9	36·44	3·53	3·17
68·4	38·0	72·9	4·22	3·64
Kaliumbromidlösungen				
4·275	5·3	—	1·45	1·67
8·55	8·7	10·6	2·14	2·15
17·1	15·05	21·2	2·84	2·71
34·2	25·15	42·4	3·53	3·24
Kaliumjodidlösungen				
4·275	5·25	—	1·45	1·66
8·55	8·55	10·50	2·14	2·15
17·1	14·9	21·0	2·84	2·70
34·2	25·8	42·0	3·53	3·25
Rubidiumchloridlösungen				
4·275	5·20	—	1·45	1·62
8·55	8·75	10·4	2·14	2·16

Die graphische Auswertung der Tabelle 9 gibt die Fig. 8: $\ln 100x$ ist als Ordinate, $\ln 100x$ als Abszisse aufgetragen. Wie man sieht, lässt sich durch jede Punktschar eine Gerade legen, die Geraden sind einander parallel, die für Kaliumbromid, -jodid und Rubidiumchlorid liegen aufeinander. — Zur Errechnung der Erhöhung bei einer beliebigen Konzentration gewinnt man hieraus die Beziehung, die auch gleichzeitig den Zusammenhang zwischen Erhöhung und Konzentration der aufgelösten Substanz darstellt:

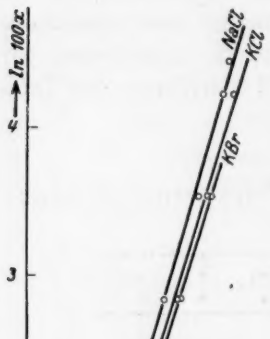


Fig. 8.

$$\Delta T = x^{\frac{1}{n}} + \text{konst.} \quad (n > 1).$$

9. Schlussfolgerungen.

An der soeben aufgestellten Formel fällt die Analogie mit den Formeln, wie sie zur Wiedergabe von Absorptionsisothermen, Verteilungsgleichgewichten u. ä. dienen, auf. Um auf eine direkte Analogie schliessen zu können, wäre die Kenntnis des jeweiligen Verteilungszustandes des Wassers zwischen den Phasen erforderlich, aus der Ähnlichkeit lassen sich immerhin Vermutungen ziehen, die allerdings noch weiterer Prüfung bedürfen.

Nehmen wir an, dass ein jedes aufgelöstes Molekül insofern als Kondensationskern wirken kann, als es vermöge seines Feldes das Solvens um sich herum verdichtet (dies ist durch die Beziehung $\frac{dv}{dp} = \infty$ besonders leicht möglich), dann sind eine Anzahl Wassermoleküle in ihrer freien Beweglichkeit behindert, gewissermassen adsorbiert. Es wäre so zu verstehen, warum überhaupt eine Erhöhung der kritischen Temperatur erfolgt, und nicht einfach eine Auskristallisation des Salzes stattfindet, denn diese Kondensationskerne vermögen den Verband zu einer flüssigen Phase bei höherer Temperatur noch aufrecht zu erhalten, als das reine Wasser allein. Am kritischen Punkt der Lösung wären alle freien Wassermoleküle in die Gasphase hinausgewandert, und es wäre nunmehr der Augenblick gekommen, wo die einzelnen Kerne sich als Gasteilchen fortbewegen.

Je mehr Kerne vorhanden sind, um so länger wird eine flüssige Phase bestehen können, doch wird bei höherer Konzentration nicht

mehr jedes Molekül für sich wirken können, mehrere werden zusammengeschlossen einen gemeinsamen Kern bilden, so dass die absorbierende Oberfläche gleichsam kleiner wird, als wenn jedes Molekül für sich mit seiner Oberfläche wirken würde. ΔT entspricht also nicht x direkt, sondern $x^{\frac{1}{n}}$.

Die Tatsache, dass die Lösungen ein dichteunabhängiges Stück im Temperatur-Dichte-Diagramm aufweisen, ist ebenso wie bei den reinen Stoffen eine Folge der sehr grossen statistischen Wahrscheinlichkeit einer Abweichung der lokalen Dichte von der mittleren Dichte, so dass die Beziehung $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p(p=p_{krit.})} = \infty$ nicht nur für den kritischen Punkt selber gilt, sondern auch für die Nachbargebiete. Es entsteht so die kritische Zone. Diese Tatsache erklärt noch eine weitere Erscheinung: Es war gesagt worden, im Augenblick des Verschwindens des Meniskus werden alle freien Wassermoleküle in den Gasraum gewandert sein, die gelösten Teilchen mit der festgehaltenen Wassermenge sich zum allergrössten Teile noch unten befinden, infolge der Beziehung $\left(\frac{dv}{dp}\right)_{T=T_{krit.}} = \infty$ wird es aber ganz gleichgültig sein, wo sich in diesem Augenblick die Kondensationskerne befinden, denn die mikroskopische Dichte weist die maximalsten Abweichungen von der makroskopischen Dichte auf. Es kommt nur darauf an, bis zu welcher Temperatur Wasserteilchen von den Kondensationskernen abgegeben werden, und wann die Teilchen (Kerne) selber Gasteilchen werden. So erklärt es sich, dass für Rühren und Nichtrühren trotz verschiedener Verteilung der gelösten Substanz dieselben Temperaturen für das Verschwinden des Meniskus gefunden wurden.

Zusammenfassung.

a) Reines Wasser:

1. Es wird eine Apparatur beschrieben und ein Verfahren angegeben, um den kritischen Zustand des Wassers und wässeriger Lösungen im Temperatur-Dichte-Diagramm zu untersuchen.

2. Als wahrscheinlichster Wert der kritischen Temperatur des Wassers wurde $374{\cdot}20^\circ \pm 0{\cdot}20^\circ$ erhalten.

3. Der Eintritt des kritischen Zustandes wurde unabhängig vom Füllungsgrad innerhalb der Grenzen 0·28 und 0·39 beobachtet.

4. Die Dichten der Gas- und Flüssigkeitsphase sind beim Durchgang durch die kritische Temperatur nicht gleich, Homogenität wird

erst etwa 0·5° oberhalb erreicht. Wird durch Rühren Gleichheit erzeugt, so tritt, wenn man zu rühren aufhört, neue Differenzierung der Dichte ein.

5. Beim Wasser konnte kritische Opaleszenz konstatiert werden.

b) Lösungen:

1. Lösungen der Alkalihalogenide zeigen keinen linearen Zusammenhang zwischen der Molkonzentration und der Erhöhung der kritischen Temperatur, ebenso sind die Erhöhungen verschiedener aber gleichmolarer Lösungen nicht gleich. Die Verhältnisse werden durch die Formel: $\Delta T = x^{\frac{1}{n}} + \text{konst.}$ wiedergegeben.

2. Die Kurve im Temperatur-Dichte-Diagramm für Lösungen ist unstetig, sie zeigt ein dichteunabhängiges Stück.

3. An gefärbten Salzen konnte einwandfrei festgestellt werden, dass bei Erreichung der kritischen Temperatur die Gasphase nur sehr wenig gelösten Stoff aufnimmt, wenn der Inhalt nicht durchgemischt wird. Durch Rühren erreichte man annähernde Sättigung der Gasphase mit Salz. Die Temperaturen für das Verschwinden des Meniskus sind in beiden Fällen dieselben.

4. Es wird eine Erklärung für das Verhalten der Lösungen im kritischen Zustande versucht.

Vorstehende Untersuchung ist auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Marckwald im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Ihm sind die Mittel für die Durchführung der Untersuchung von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden. Wir sind der Notgemeinschaft für diese Förderung zu bestem Dank verpflichtet.

Herrn Geh.-Rat Marckwald danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung und das grosse Interesse, mit dem er den Fortgang der Arbeit verfolgte.

Herrn Prof. Bodenstein, dem Direktor des Instituts, danke ich für die Bereitstellung der Mittel des Institutes.

Herrn Prof. Dr. K. Bennewitz-Jena danke ich für manchen wertvollen Rat, sowohl bei den experimentellen Untersuchungen, als auch bei der Abfassung der Arbeit.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Potentialkurve bei potentiometrischen Fällungstitrationen.

Von

E. Lange und E. Schwartz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. Juli 1927.)

Bei potentiometrischen Fällungstitrationen verwendet man als Indikator für den Äquivalenzpunkt im allgemeinen das Maximum der Kurve, die man beim Auftragen der Potentialsprünge in Abhängigkeit von den zugesetzten, gleich grossen Portionen Titrierlösung erhält. Gelegentlich einer bereits veröffentlichten Arbeit[1]), die eine möglichst weitgehende Genauigkeitssteigerung zum Ziele hatte, war es notwendig, sich zunächst über die verschiedenen, auf diese Kurve[2]) wirkenden Einflüsse klar zu werden. Die Genauigkeit der Feststellung der Äquivalenz ist nun um so grösser, je höher das Maximum dieser Titrationskurve, oder genauer gesagt, je steiler sie ist. Im folgenden wird sich zeigen, dass, wie man auch verhältnismässig leicht einsehen kann, die Titrationskurve für eine bestimmte Grösse der zugesetzten Portion um so steiler ist, je kleiner das Volumen ist, in dem man titriert, je kleiner die Löslichkeit des Niederschlages, je kleiner die Konzentration des vorhandenen Neutralsalzes und je schwächer die Adsorption der Ionen des schwerlöslichen Salzes an dem gebildeten Niederschlag ist. Vor allen Dingen erschien es wünschenswert, die beiden letzten Faktoren, den Einfluss des Neutralsalzes und die Adsorptionserscheinungen, an Hand des einfachsten Falles eineinwertiger Elektrolyte näher zu untersuchen.

A. Theoretischer Teil.

1. Die Konzentrationsänderung bei Zusatz von Titrierlösung. Um die Verhältnisse exakt darzustellen, möge zuerst die eigentliche Titrationsgleichung entwickelt werden. Die Gedanken, die zu dieser Grundgleichung führen, sind bereits mehrfach in der Literatur

[1]) E. Lange und E. Schwartz, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 240 (1926); weiterhin im Text zitiert als (I).

[2]) Im folgenden stets als Titrationskurve bezeichnet.

erörtert worden. So haben F. Auerbach und E. Smolczyk[1]) eine Gleichung entwickelt, die die Berechnung von Dissoziationskonstanten schwacher Säuren aus der Potentialkurve der potentiometrischen Titration gestattet; F. L. Hahn und M. Frommer[2]) haben kürzlich auf ähnliche Weise eine Gleichung für die Potentiale, wie man sie bei Fällungstitrationen erhält, aufgestellt. Im folgenden möge aber diese Gleichung in der Form entwickelt werden, wie es für die weiteren Folgerungen zweckmässig erscheint.

Es seien v Liter einer gesättigten Lösung des bei der Fällungstitration entstehenden schwerlöslichen, eineinwertigen Elektrolyten in reinem Wasser vorgelegt. Die Konzentration des Kations betrage $c_K^{\cdot}$[3]), die des Anions $c_A^{\cdot}$, die Aktivität des Kations a_K und die des Anions a_A. Das im allgemeinen nicht konstante Löslichkeitsprodukt sei $L^{\cdot}$ und das immer konstante Aktivitätsprodukt A.

Es ist dann $a_A \cdot a_K = A$, oder, wenn f_A und f_K die Aktivitätskoeffizienten der Ionen sind, $f_A \cdot c_A^{\cdot} \cdot f_K \cdot c_K^{\cdot} = L^{\cdot} \cdot f_A \cdot f_K = A$.

Falls nun mit einer Elektrolytkonzentration von nur 10^{-5} Mol Salz im Liter gerechnet zu werden braucht, können die Aktivitätskoeffizienten $f_A = f_K = 1$ und daher das Löslichkeitsprodukt konstant, und zwar $L = A$ gesetzt werden.

Zu der Lösung von v Litern werde jetzt eine Menge Lösung des betreffenden Kations von der Grösse $P = m \cdot p$ in einzelnen Portionen p, beide ausgedrückt in Mol, hinzugefügt[4]). Nach Einstellung des neuen Gleichgewichtes sei die Kationenkonzentration um einen gewissen Betrag Δc_K gestiegen und die Anionenkonzentration wegen der Ausfällung einer entsprechenden Menge Niederschlag um den Betrag Δc_A gesunken, und zwar so, dass das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist:

$$(\sqrt{L} - \Delta c_A)\,(\sqrt{L} + \Delta c_K) = L. \tag{1}$$

Nun ist die Grösse P

$$P = v \cdot \Delta c_A + v \cdot \Delta c_K. \tag{2}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 65 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 1 (1927).

[3]) Alle Konzentrationsangaben, für die der Aktivitätskoeffizient f praktisch nicht $= 1$ gesetzt werden kann, mögen durch einen hochgesetzten Punkt gekennzeichnet sein ($L^{\cdot}$, $c_A^{\cdot}$, $c_K^{\cdot}$, $\Delta c_A^{\cdot}$, $\Delta c_K^{\cdot}$).

[4]) Die von Auerbach u. Smolczyk berücksichtigte Volumenvermehrung bei Zusatz der Titrierlösung, die, was gesprächsweise Herr Priv.-Doz. Dr. Zintl freundlichst hervorhob, grundsätzlich das Maximum etwas zu früh erscheinen lässt, kann im folgenden, wo nur ein tropfenweiser Zusatz der Einzelportionen angenommen werden soll, als unbedeutend vernachlässigt werden.

Δc_A aus (1) in (2) eingesetzt, ergibt:

$$-\sqrt{L}\cdot\frac{P}{v}+2\cdot\Delta c_K\cdot\sqrt{L}-\frac{P}{v}\cdot\Delta c_K+\Delta c_K{}^2=0.$$

Es beträgt also, ausgehend vom Äquivalenzpunkt (fernerhin stets als Ä.P. abgekürzt), die durch den Gesamtzusatz P hervorgerufene Konzentrationsänderung des Kations

$$\Delta c_K=-\frac{1}{2}\left(2\sqrt{L}-\frac{P}{v}\right)+\sqrt{L+\frac{P}{4v^2}}.$$

Unter der allgemeineren Bedingung, dass zwar $f_A=f_K=f$, beide aber nicht gleich 1 sind, ist: $(f\cdot c_A')\cdot(f\cdot c_K')=A=L'\cdot f^2$, woraus ersichtlich ist, dass $f\cdot c_K'=f\cdot c_A'=\sqrt{L'}\cdot f$, das heisst aber, dass c_K' grösser als c_K, also eine Löslichkeitserhöhung von $\sqrt{L}=\sqrt{A}$ auf $\sqrt{L'}=\frac{\sqrt{A}}{f}$ eingetreten ist. Ganz analog wie oben ergibt sich hieraus die allgemeinere Gleichung:

$$\Delta c_K'=-\frac{1}{2}\cdot\left(2\cdot\sqrt{L'}-\frac{P}{v}\right)+\sqrt{L'+\frac{P^2}{4v^2}},\qquad(3)$$

die sich von der vorhergehenden speziellen nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle von L das erhöhte L' in der Gleichung steht.

2. Der Potentialverlauf. Infolge der so berechneten Änderungen der Konzentration der Kationen treten an der eintauchenden Metallelektrode Potentialänderungen auf. Unter der Annahme, dass sich bei der Konzentrationsänderung von c_K' auf $c_K'+\Delta c_K'$ der Aktivitätskoeffizient f nicht ändert, steigt das Potential einer Elektrode um

$$E=\frac{RT}{nF}\cdot\ln\frac{a_{\text{Ende}}}{a_{\text{Anf.}}}=\frac{RT}{nF}\cdot\ln\frac{f\cdot(c_K'+\Delta c_K')}{f\cdot c_K'}.\qquad(4)$$

Durch Ersatz von $\Delta c_K'$ durch den Ausdruck in Gleichung (3) folgt:

$$E=\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{P}{2v\cdot\sqrt{L'}}+\sqrt{1+\frac{P^2}{4v^2\cdot L'}}\right].\qquad(5)$$

E ist die Gesamtpotentialänderung bei Zusatz einer Menge P Mol zu einer im Ä.P. befindlichen Lösung.

Diese Gleichung entspricht im wesentlichen etwa der von F. L. Hahn und M. Frommer angegebenen Endgleichung[1])

$$\varepsilon_z-\varepsilon_u=\log\left(\frac{x}{2}+\sqrt{\frac{x^2}{4}+1}\right),$$

[1]) A. a. O. S. 8.

wenn man in dieser für $x = \frac{P}{v \cdot \sqrt{L}}$ einsetzt. Der Unterschied zwischen beiden besteht hauptsächlich darin, dass in der obigen Gleichung (5) die Löslichkeit $\sqrt{L}$ vorkommt, die bei einer bestimmten Temperatur durchaus keine Konstante, sondern $\sqrt{L} = \frac{\sqrt{A}}{f}$ ist. Man erkennt aus ihrer Ableitung, dass und in welcher Weise der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt ist.

3. Die Potentialsprünge. Vom Standpunkt der Titration interessiert nun nicht die Gesamtpotentialänderung E vom Ä.P. bis zum Punkte P, sondern der Differentialquotient $\frac{dE}{dP}$, für den man durch Differentiation von Gleichung (5) nach dP erhält: $dE = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{dP}{\sqrt{4v^2L + P^2}}$.

Setzt man statt des differentialen Zusatzes dP die zwar kleine, aber doch endliche Grösse der Einzelportion p Mol ein, so erhält man für den damit verbundenen Potentialsprung

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{p}{\sqrt{4v^2L + P^2}}. \tag{6}$$

4. Das Kurvenmaximum. Aus dieser Gleichung ergibt sich die bekannte Tatsache, dass die Potentialsprünge im Ä.P., wo die die Entfernung vom Ä.P. angebende Grösse $P = 0$ ist, am grössten sind und mit steigender Entfernung P immer kleiner werden. Für die Grösse der im Maximum auftretenden Potentialänderung, d. h. für die Höhe der Titrationskurve gilt, natürlich ebenfalls bezogen auf den Zusatz einer Einzelportion p, die einfachere Beziehung:

$$\Delta E_{max} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{p}{2v\sqrt{L}}. \tag{7}$$

Man sieht aus dieser Gleichung, wie eingangs bereits angedeutet, dass die Höhe der Titrationskurve um so grösser ist, je grösser der Salzgehalt der Einzelportion p, je kleiner das Volumen v der zu titrierenden Lösung, und je kleiner die Löslichkeit $\sqrt{L}$ des Niederschlages ist.

5. Steilheit der Titrationskurve. Die Auffindung des Ä.P. an Hand des Maximums der Potentialsprünge könnte nun, falls die Potentiale mit absoluter Sicherheit zu bestimmen wären, bei beliebig kleiner Portionsgrösse mit vollkommener Genauigkeit erfolgen. Da jedoch bei einer praktischen Titration, vor allem im Ä.P., den gemessenen Potentialen eine gewisse Unsicherheit ε anhaftet, hebt sich der dem Ä.P.

entsprechende maximale Potentialsprung bei zu kleinen Portionen nicht genügend scharf aus den übrigen heraus. Am besten gibt darüber der zweite Differentialquotient $\frac{d^2E}{dP^2}$ Auskunft: $d^2E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{P \cdot dP^2}{\sqrt{(4v^2L + P^2)^3}}$, welche Beziehung für den praktischen Fall, bezogen auf die Grösse p der Einzelportion in Mol, die Form annimmt:

$$\Delta^2E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{P \cdot p^2}{\sqrt{(4v^2L + P^2)^3}}. \qquad (8)$$

Diese Steilheit Δ^2E pro Zusatz einer Portion p steigt quadratisch mit dem Molgehalt p dieser Portion, d. h. beim Verdoppeln der Portionsgrösse, wächst die Steilheit pro Portion auf das 4fache. Bezieht man die neue Steilheit aber auf den ursprünglichen Zusatz, so ist sie nur proportional der ersten Potenz, d. h. in dem angenommenen Fall nur die doppelte. Durch diese Verdoppelung ist also der in Mol ausgedrückte Fehler bei der Auffindung des Ä. P. auf die Hälfte gesunken. Durch Steigerung der Portionsgrösse muss man jedenfalls mindestens eine solche Steilheit zu erreichen suchen, dass sich zwei benachbarte ΔE-Werte bei gegebener Potentialunsicherheit ε noch deutlich unterscheiden, d. h. dass $\Delta^2E > \varepsilon$ wird.

Besonders weit in der Steigerung der Portionsgrösse geht der Vorschlag von F. L. Hahn und M. Frommer[1]), indem diese Autoren den Ä. P. durch Interpolation ziemlich grosser Portionen zu gewinnen suchen. Praktisch dürfte aber einer Steigerung der Portionsgrösse, wenn man trotzdem den Ä. P. durch Interpolation genau erhalten will, wegen der bald ausserhalb desselben immer stärker auftretenden Adsorptionserscheinungen und der dabei möglicherweise vorkommenden Unsymmetrien bald eine Grenze gesetzt sein (Vgl. Abschnitt A 7, S. 118 ff.).

Daher wird man zur Erreichung grosser Genauigkeit in der Festlegung des Ä. P. doch möglichst in seiner Nähe bleiben. Und zwar lässt sich ein Optimum für die Entfernung P angeben, das sich dort befindet, wo die Kurve ihre grösste Steilheit aufweist. Man findet diesen Punkt für den Fall $\frac{d}{dP}(\Delta^2E) = \text{max.}$ zu $P = \sqrt{2} \cdot v \cdot \sqrt{L}$. Es ist also die grösste Steilheit stets in dem Abstand vom Ä. P. anzutreffen, wo man sich um die Zugabe der $\sqrt{2}$-fachen Menge der im Ä. P. vorhandenen Kationen oder Anionen von diesem entfernt befindet. Damit dieses Optimum grösster Steilheit in der Titrationskurve deutlich

[1]) A. a. O.

zum Ausdruck kommt, müssen natürlich die Portionen p kleiner als $\sqrt{2} \cdot v \cdot \sqrt{L}$ sein, d. h. etwa ein Viertel dieser Grösse betragen. Der für den Fall $p = \frac{\sqrt{2} \cdot v \cdot \sqrt{L}}{4}$ und $P = \sqrt{2} \cdot v \cdot \sqrt{L}$ berechnete Unterschied $\Delta^2 E$ zweier ΔE-Werte ergibt sich bei der Chlorsilber-Titration in $v = 0{\cdot}1$ Liter mit einem $\sqrt{L} = 3{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter ($T = 274°$) und einer Portionsgrösse $p = 10^{-7}$ Mol zu 0·3 Millivolt (vgl. Fig. 1), d. h. aber, dass die Potentiale mindestens auf 0·1 Millivolt genau abgelesen werden müssen. In genügender Übereinstimmung damit betrug in der angeführten Arbeit (I) bei den *AgCl*-Titrationen mit einer Ablesegenauigkeit der Potentiale von 0·1 Millivolt die Grösse $p = 2{\cdot}10^{-7}$ Mol.

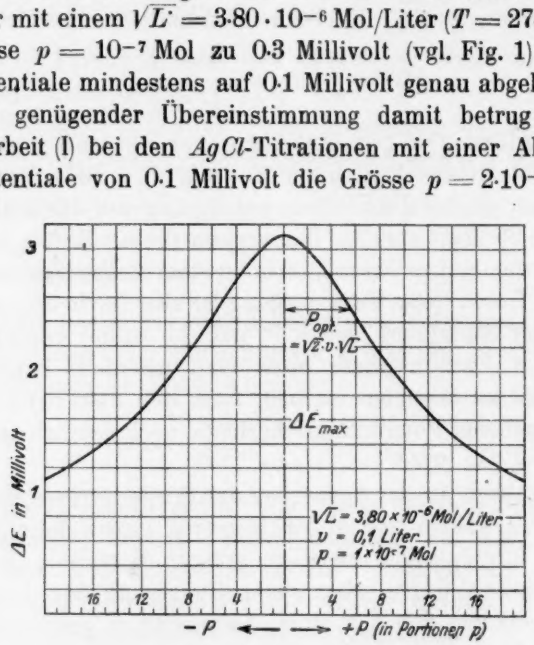


Fig. 1. Ideale Titrationskurve.

Die Bedeutung dieser Möglichkeit, den Ä.P. sehr genau festzulegen, liegt nun aber bei sehr schwer löslichen Salzen (z. B. Silberbromid) nicht so sehr darin, durch sie eine grösstmögliche absolute Genauigkeit der potentiometrischen Titration zu erlangen, da die bei der Titration vorhandenen anderweitigen Fehlerquellen (vor allem Okklusionserscheinungen) im allgemeinen wesentlich stärker ins Gewicht fallen. Wichtiger sind jedoch diese Tatsachen für die später zu erwähnende Methode der Löslichkeitsbestimmung.

6. Einfluss der Neutralsalzwirkung. Bei allen vorausgegangenen Überlegungen bedeutete $\sqrt{L}$ die Löslichkeit bei der gegebenen Gesamtelektrolytkonzentration. Beträgt diese z. B. bei Abwesenheit von Neutralsalzen weniger als etwa 10^{-4} Mol im Liter, so kann der Aktivitätskoeffizient $f \approx 1$, also $\sqrt{L}$ gleich der Löslichkeit des Nieder-

schlages in reinem Wasser $\sqrt{L}$ gesetzt werden. Umgekehrt kann man in diesem, und nur in diesem Fall die Löslichkeit aus der Titrationskurve, und zwar am besten aus der Höhe ihres Maximums bestimmen. Auf die grundsätzliche Möglichkeit, aus solchen Titrationskurven auf die Löslichkeit des betreffenden Salzes in reinem Wasser zu schliessen, ist neuerdings von F. L. Hahn und M. Frommer[1]) hingewiesen worden, wenngleich dies nach den obigen und den noch folgenden Darlegungen nur unter wesentlich einschränkenden Bedingungen wirklich genau durchführbar ist.

Bei grösseren Elektrolytkonzentrationen, wie sie z. B. bei jeder praktischen Titration in Form des entstehenden Neutralsalzes unter Umständen bis zu mehreren Zehntel Mol im Liter vorkommen, kann f wesentlich kleiner als 1 sein, so dass mit dem erhöhten Löslichkeitsprodukt $L' = \frac{A}{f^2}$ zu rechnen ist. Der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten ist nämlich, falls man die Debye-Hückelsche Theorie[2]) anwenden kann, gegeben durch

$$\ln f = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \varkappa, \text{ wenn } \varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N \cdot \varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \cdot \sqrt{\Gamma}$$

ist und $\sqrt{\Gamma}$ die gesamte ionale Konzentration $\gamma \cdot \Sigma n_i z_i^2$ darstellt. Hieraus ergibt sich für eineinwertige Elektrolyte bei 1° C der Ausdruck

$$\log f = -0{\cdot}343 \cdot \sqrt{\Gamma}. \qquad (9)$$

Es wird z. B. die Löslichkeit bei einer Titration in $^1/_{10}$ norm. Neutralsalzlösung um $\sim 10\,\%$ erhöht, wie es auch an einem praktischen Beispiel noch kurz erläutert werden wird. Diese Neutralsalze entstehen nun im Laufe einer jeden Titration in um so grösserer Konzentration, je konzentrierter die vorgelegte Lösung ist. Dementsprechend wird man auch eine im Vergleich mit der aus der Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser errechneten flachere und niedrigere Kurve erhalten[3]). Ein Beispiel folgt in dem späteren experimentellen Teil.

7. Einfluss der Ionenadsorption. Die Neutralsalzwirkung ist nun nicht die einzige Ursache für eine Abweichung der experimentellen Titrationskurve von der aus der Löslichkeit des Salzes in reinem

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 1 (1927).

[2]) E. Hückel, Ergebnisse d. exakt. Naturw. **3**, 241 (1925).

[3]) Sinngemäss in gleicher Weise zeigt sich diese Neutralsalzwirkung natürlich auch bei den Kurven solcher potentiometrischer Titrationen, bei denen Ionen zu zwar nicht unlöslich ausfallenden, aber undissoziierten Molekülen zusammentreten, z. B. bei allen p_H-Bestimmungen mit dem Vorgang $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$.

Wasser errechneten. Es kommt noch ein anderer Einfluss hinzu, dessen Ursache darin liegt, dass selbst in der Nähe des Ä.P. Ionen aus der Lösung an dem Niederschlag adsorbiert werden. Nach dem Erscheinen der schon erwähnten Arbeit (I), bei deren Ausführung die Feststellung und Berücksichtigung dieser Einflüsse von ausschlaggebender Bedeutung war, erhielten wir von Herrn Professor A. Lottermoser einen Auszug aus einer im Gang befindlichen umfangreichen Untersuchung freundlicherweise zugesandt, die sich die Erforschung dieser Adsorptionsverhältnisse zum Ziel gesetzt hatte. Es seien daher diese Fragen nur soweit behandelt, als zur Diskussion der vorliegenden Verhältnisse notwendig erscheint.

Bei Beginn der Feintitration, wo man sich zwar nahe am, aber nicht im Ä.P. selbst befindet, ist ein mehr oder weniger geringer Überschuss der einen Ionenart des schwerlöslichen Elektrolyten vorhanden. Ihrer Konzentration entsprechend ist nun an dem Niederschlag ein Teil dieser Überschussionen adsorbiert. In dem Masse, wie sich durch Zusatz von Titrierlösung die Konzentration dieser Ionen unter Bildung von Niederschlag verringert, werden die adsorbierten Ionen nach und nach wieder abgegeben, so dass die zugesetzten Portionen in ihrer Auswirkung hinsichtlich der Annäherung an den Ä.P. beträchtlich verringert werden. Nach dem Überschreiten des Ä.P. wird der Niederschlag die zugesetzten, jetzt im Überschuss bleibenden Ionen adsorbieren, wodurch auch dann wiederum die Titrationsportion scheinbar kleiner wird. Die so verursachte Abflachung der Kurve wird um so stärker sein, je grösser die Oberfläche des Niederschlages, d. h. aber im allgemeinen, je grösser die Menge desselben und in je feinerer Verteilung er vorhanden ist.

Dabei ist diese Abflachung vor allem in grosser Entfernung vom Ä.P. wegen der im allgemeinen vorhandenen Unterschiede in den Adsorptionserscheinungen diesseits und jenseits des Ä.P. nicht symmetrisch, was weiter vorn schon einmal als wichtig bezeichnet worden ist (A5, Abs. 3). Diese Unsymmetrie der Adsorptionserscheinungen ist schon mehrfach in der Literatur angedeutet worden. Am Beispiel des *AgJ* ist von A. Lottermoser, W. Seifert und W. Forstmann[1]) aus der Flockungsgeschwindigkeit die Unsymmetrie ausserhalb des Ä.P. dargelegt worden. In Übereinstimmung damit hat sich in einer noch unveröffentlichten Arbeit von E. Lange und E. Dorrer über die *AgJ*-Feintitration gezeigt, dass die Ausflockung des *AgJ*, wenn man von

[1]) Zsigmondy-Festschrift 1925, S. 230.

der Jodidseite kommt, wenigstens bei höherer Temperatur, gar nicht im Ä.P., sondern jenseits desselben, um etwa 0·1 Volt nach der Silberseite verschoben, eintritt. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dass das *AgJ* in seiner reinen gesättigten Lösung merklich negativ aufgeladen ist, offenbar aus dem Grunde, weil Jodionen stärker als *Ag*-Ionen aus der Lösung am Niederschlag adsorbiert werden. Diese Annahme einer negativen Ladung ist erst kürzlich von A. Frumkin und A. Obrutschewa[2]) bei der Deutung des Maximums der Adsorption von neutralen organischen Molekülen für gewöhnliche Temperatur in Betracht gezogen worden. In derselben Richtung liegt das Ergebnis von I. Mukherjee und P. Kundu[3]), die in elektroosmotischen Versuchen eine negative Ladung des *AgJ* in seiner reinen wässerigen Lösung gefunden haben. Zur weiteren Klärung dieser wichtigen Frage sind in einer noch im Gang befindlichen Untersuchung von K. Fajans, E. Lange und P. W. Crane mit einer verfeinerten Methode gleichfalls elektroendosmotische Messungen angestellt worden, aus denen ebenfalls hervorzugehen scheint, dass *AgJ* bei gewöhnlicher Temperatur selbst in 10^{-6} n $AgNO_3$-Lösung ein negatives ξ-Potential aufweist. Eine weitere Unsymmetrie kommt hinzu durch Änderungen der Korngrösse des Niederschlages, wie sie nach dem Überschreiten des Ä.P. am *AgJ* beobachtet worden sind. Aus alledem ersieht man, dass wohl auch im allgemeinen bei Fällungstitrationen mit der Möglichkeit unsymmetrischer Adsorptionserscheinungen zu rechnen ist. Bei stärkerer Adsorption ist ferner die Tatsache in Betracht zu ziehen, dass die Adsorption mit Annäherung an den Ä.P. nicht vollkommen wieder zurückgeht, sondern in Form von Okklusion zu Fehlern der potentiometrischen Titration Anlass gibt. Es ist allerdings bereits gezeigt worden (I), dass diese Störungen durch Erhitzen weitgehend ausgeschaltet werden können. Bei sehr wenig Niederschlag kann die Adsorption vernachlässigt werden.

Nach diesen Bemerkungen ist es klar, dass die experimentell gefundene Titrationskurve weniger steil sein muss, als man aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser erwarten würde. Wie sich die beiden hier diskutierten Einflüsse praktisch auswirken, soll später an Hand je eines Beispieles im Falle der Silberchloridtitration kurz erläutert werden.

8. Einflüsse der Temperatur auf die Titrationskurve. Abgesehen davon, dass in dem Ausdruck (6) für die Titrationskurve die

[2]) Biochem. Zeitschr. **182**, 220 (1927).

[3]) Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **3**, 335 (1926); zitiert nach Zentralbl. **1927**, I, 1935.

Temperatur unmittelbar vorkommt, sind alle bisher diskutierten, diese Kurve beeinflussenden Faktoren mehr oder weniger temperaturabhängig. Vor allem wird die Löslichkeit des schwerlöslichen Elektrolyten mit steigender Temperatur meist grösser. Bei zu grosser Löslichkeit kann man unter Umständen, die Umkehrung davon ausnützend, die Genauigkeit der Titration durch Erniedrigung der Temperatur verbessern.

Braucht man z. B. bei einer Ablesegenauigkeit der Potentiale von 0·1 Millivolt für eine praktische Chlorsilbertitration bei 20° eine Portionsgrösse $p = 5 \cdot 10^{-7}$ Mol, so kann diese für eine Titration bei $+1°$ auf $2 \cdot 10^{-7}$ Mol vermindert und damit die Titrationsgenauigkeit entsprechend gesteigert werden.

Einen gewissen Einfluss wird die Änderung der Temperatur auch auf die von ihr abhängige Neutralsalzwirkung haben, doch ist diese Temperaturabhängigkeit nicht so stark, als dass sie für die Titration wichtig wäre.

Von grösserer Bedeutung ist jedoch die Abhängigkeit der Adsorptionserscheinungen von der Temperatur, indem Adsorptionseinflüsse, die unter Umständen Anlass zu einer Okklusion des zu titrierenden Salzes durch den Niederschlag geben können, bei höherer Temperatur weitgehend aufgehoben werden (I). Ausserdem werden die abgelesenen Potentiale bei höherer Temperatur infolge schnellerer Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wesentlich konstanter. Man vergleiche hierzu die Bemerkungen in der Arbeit über die Bromsilbertitration (I).

9. Einfluss der Temperatur auf die Potentiale. Ausser diesen diskutierten Einflüssen der Temperatur auf die Titrationskurve, d. h. auf die relative Lage der Potentiale zueinander, hat die Temperatur noch wesentlichen Einfluss auf den Betrag der gemessenen Potentiale selbst. Die in jedem Punkte der Titrationskurve gegen eine Vergleichselektrode, etwa gegen eine n-Wasserstoffelektrode gemessenen Potentiale

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_K$$

hängen von der Temperatur ab, und zwar gilt die Beziehung

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{nF} \ln a_K + \frac{RT}{nF} \frac{d \ln a_K}{dT}, \qquad (10)$$

wobei von einer Temperaturabhängigkeit der eventuell vorhandenen Flüssigkeitspotentiale hier abgesehen werden möge.

$\frac{dE_0}{dT}$ stellt den Temperaturkoeffizienten des Normalpotentials des betreffenden Metalls dar und hat im Falle der Silbertitration den negativen

Wert von — 0·000 202 Volt/Grad[1]), gemessen gegen die n-Wasserstoffelektrode. $\frac{R}{nF}\ln a_K$ hängt von der unter den betreffenden Bedingungen herrschenden Metallionenkonzentration ab. Beide Glieder stellen also die Temperaturabhängigkeit des herrschenden Potentials bei konstant gehaltener Konzentration dar. Demgegenüber ist $\frac{RT}{nF}\frac{d\ln a_K}{dT}$ das Glied, in das die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eingeht.

Die Richtung einer Potentialverschiebung bei Temperaturerhöhung wird bei einer idealen Silbertitration ganz davon abhängen, ob die stets negative Verschiebung seitens der beiden ersten Glieder der Gleichung (10) grösser oder kleiner ist als die positive Verschiebung des dritten Gliedes infolge der mehr oder weniger steigenden Silberionenkonzentration. Diese hängt mit der meist eintretenden Erhöhung des Löslichkeitsproduktes in der Weise zusammen, dass, wenn man sich bei der angenommenen Titration genügend weit auf der Silberseite befindet, unter Umständen keine nennenswerte Änderung der Konzentration der Silberionen trotz der Steigerung des Löslichkeitsproduktes eintritt, sondern nur eine solche der Halogenionen; umgekehrt wird sich, weit auf der Halogenseite, die Silberionenkonzentration mit steigender Temperatur nicht nur proportional der Löslichkeit, sondern proportional mit dem Löslichkeitsprodukt ändern.

Befindet man sich also auf der Silberseite, so wird durch Temperatursteigerung eine negative Verschiebung der Potentiale erfolgen, auf der Halogenseite dagegen tritt sogar eine positive ein. Im Ä.P., wo die Silberionenkonzentration proportional mit der Löslichkeit ansteigt, tritt, je nach der Ausgangstemperatur, eine variable, aber geringe negative Verschiebung der Potentiale auf. Diese Erwartungen zeigen sich qualitativ in Übereinstimmung mit den am Schluss von B erwähnten Versuchsergebnissen.

B. Experimenteller Teil.

Schliesst man die für eine Abflachung der Titrationskurve verantwortlichen Einflüsse des bei der Titration entstehenden Neutralsalzes und der Adsorption aus, so muss eine Kurve erhalten werden, die mit der aus der Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser errechneten übereinstimmt. Der Einfluss des Neutralsalzes kann durch

[1]) E. Bouty, Compt. rend. **90**, 919 (1880). Es sind wahrscheinlich neuere, genauere Zahlenwerte im Schrifttum vorhanden, doch kommt es hier nur qualitativ auf die Grössenordnung an.

Auswaschen des Niederschlages ausgeschlossen werden, während die Adsorption dadurch auf ein Minimum herabgedrückt werden kann, dass man die Menge des bei der Titration vorhandenen Niederschlages möglichst klein wählt.

1. Kurve 1 ber. Fig. 2 zeigt die Titrationskurve, wie sie sich für $v = 0{\cdot}1$ Liter aus der bekannten Löslichkeit[1]) des Chlorsilbers von $3{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter bei 1° nach Formel (9) errechnen lässt. Kurve 1 gem. wurde gewonnen durch Titration einer Menge von 1 cm³ $^1/_{100}$ norm. *KCl*-Lösung in 100 cm³ Lösung. Der Einfluss des auch hier noch vorhandenen Neutralsalzes auf die Löslichkeit des Chlorsilbers errechnet

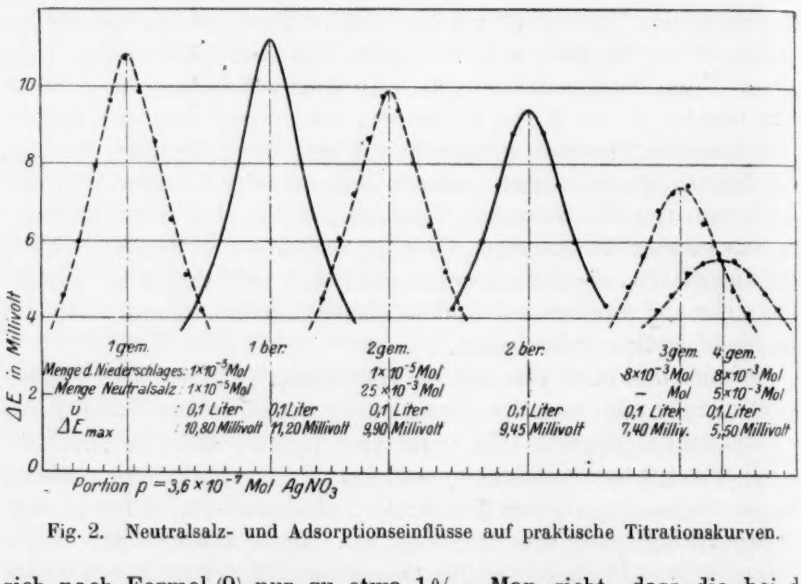


Fig. 2. Neutralsalz- und Adsorptionseinflüsse auf praktische Titrationskurven.

sich nach Formel (9) nur zu etwa 1%. Man sieht, dass die bei der Titration erhaltene Kurve sowohl in der Höhe als auch in der Form weitgehend mit der errechneten übereinstimmt. Umgekehrt kann man aus der Höhe der gefundenen Kurve, am einfachsten nach Gleichung (7), die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser unter Berücksichtigung des geringen, noch vorhandenen Neutralsalzeinflusses zu

$$\sqrt{L} = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \frac{p}{2 \cdot v \cdot \Delta E_{max}} = \frac{23{\cdot}6 \cdot 3{\cdot}6}{2 \cdot 10{\cdot}84} \cdot 10^{-6} = 3{\cdot}91 \cdot 10^{-6}$$

$$\sqrt{L} = 0{\cdot}99 \cdot \sqrt{L'} = 3{\cdot}87 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/Liter}$$

[1]) F. Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 129 (1908).

errechnen, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Kohlrausch angegebenen übereinstimmt.

2. Als Beispiel für die quantitative Wiedergabe der Neutralsalzwirkung durch obige Gleichungen sei eine zweite Titration angegeben, wieder mit 1 cm³ $^1/_{100}$ norm. *KCl*-Lösung, aber bei Gegenwart von 25 cm³ $^1/_{10}$ norm. KNO_3-Lösung ausgeführt. Berechnet man unter der Annahme der Anwendbarkeit der Debye-Hückelschen Formel (9) den Einfluss, den diese $^1/_{40}$ norm. KNO_3-Lösung auf die Löslichkeit des *AgCl* bei 1° C ausübt, so findet man bei einem Aktivitätskoeffizienten $f = 0{\cdot}845$ aus der Löslichkeit in reinem Wasser die Löslichkeit des Chlorsilbers in Gegenwart dieser Neutralsalzmenge zu

$$\sqrt{L'} = \frac{3{\cdot}80 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}845} = 4{\cdot}50 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/Liter.}$$

Kurve 2 gem. zeigt die bei der Titration erhaltene Kurve. Aus der Höhe dieser Kurve von 9·80 Millivolt ergibt sich nach Gleichung (7) die Löslichkeit des Chlorsilbers bei 1° in einer $^1/_{40}$ norm. KNO_3-Lösung zu $4{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. Diese ziemlich gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Löslichkeitsdaten kann man umgekehrt auch in der Weise deuten, dass die nach Debye-Hückel für KNO_3 berechnete Neutralsalzwirkung von derselben Grösse ist, wie man sie aus diesen Versuchen entnehmen kann. Die beobachtete Abweichung der beiden Werte voneinander kann, in Anbetracht hauptsächlich der experimentellen Ungenauigkeiten, vernachlässigt werden.

Das z. B. von E. Müller[1]) angegebene Hilfsmittel, zur Erlangung konstanter Potentiale bei der Bromsilbertitration $Ba(NO_3)_2$ zuzusetzen, dürfte zum Teil auf der dadurch merklich erhöhten Löslichkeit des Silberbromids und der hierdurch wahrscheinlich hervorgerufenen schnelleren Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, zum Teil aber, und zwar in wohl noch stärkerem Masse, auf einer Verminderung der Adsorption von Ag^+- bzw. Br^--Ionen beruhen.

3. Ein Beispiel für die alleinige Wirkung der Adsorptionserscheinungen auf die Steilheit der Titrationskurve zeigt die Kurve 3 gem. in Fig. 2. Die Menge des als Bodenkörper vorhandenen Niederschlages beträgt $8 \cdot 10^{-3}$ Mol *AgCl*, also etwa 800 mal so viel wie bei Versuch 1 gem., während der Neutralsalzgehalt, da der Niederschlag ausgewaschen worden war, praktisch gleich Null ist. Es zeigt sich also beim Vergleich dieser Kurven mit der errechneten, in Bestätigung obiger Anschauungen,

[1]) Elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse. 4. Aufl. 1926. Dresden-Leipzig, Verlag Steinkopf. S. 100.

dass sich in der Tat die Titrationskurve infolge der Gegenwart des Niederschlages beträchtlich abflacht. Natürlich würde sich hieraus ohne weiteres die Menge der unter den jeweiligen Versuchsbedingungen an den Niederschlag adsorbierten Ionen berechnen lassen.

4. Während bei den eben besprochenen Beispielen stets einer dieser beiden Einflüsse ausgeschaltet war, zeigte die Kurve 4 gem. eine von beiden Einflüssen veränderte Titrationskurve, wie sie ungefähr der bei einer praktischen Titration auftretenden entspricht. Der vorhandene Niederschlag beträgt $8 \cdot 10^{-3}$ Mol und die Menge des Neutralsalzes $5 \cdot 10^{-3}$ Mol in 100 cm³ Lösung. Beide Erscheinungen verursachen eine beträchtliche Abweichung der Höhe der Titrationskurve von der aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser errechneten. Umgekehrt ist es daher bedenklich, aus einer solchen Kurve, vor allem bei Gegenwart von Neutralsalz mit mehrwertigen Ionen, die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser berechnen zu wollen.

In diesen zu erwartenden Abweichungen dürfte die Erklärung für die von F. L. Hahn und M. Frommer[1]) angegebene Tatsache liegen, dass man zur Berechnung der Kurve für die Löslichkeit des Niederschlages einen aus dem Versuch empirisch zu ermittelnden Betrag einsetzen muss.

5. Die Abhängigkeit der absoluten Lage der Potentiale von der Temperatur. Die im theoretischen Teile kurz erläuterte Abhängigkeit der Potentiale zu beiden Seiten des Ä.P. von der Temperatur wurde im Falle des Bromsilbers geprüft. Hierzu wurden die Potentiale einer Silberelektrode bei zwei verschiedenen Temperaturen (bei etwa 12° einerseits und etwa 94° andererseits) bei Gegenwart von *AgBr* als Bodenkörper gemessen, und dabei die *Ag*-Ionenkonzentration von etwa 10^{-4} Mol/Liter diesseits des Ä.P. bis etwa 10^{-8} Mol/Liter jenseits desselben variiert. Die Geraden in Fig. 3, die jeweils die zu einer Ausgangskonzentration gehörigen Punkte verbinden, stellen die erhaltenen Resultate dar.

Man sieht, wie zu erwarten war, dass die Potentiale auf der Halogenseite mit steigender Temperatur wegen der Löslichkeitserhöhung um so positiver werden, je grösser der Überschuss an Halogen ist. Auf der Silberseite hingegen treten negative Verschiebungen auf, und zwar sind diese bei genügender Entfernung vom Ä.P. unabhängig von der Konzentration. Im Ä.P. überlagern sich die beiden Effekte derart, dass noch eine geringe negative Verschiebung bleibt. Auf eine quantitative

[1]) A. a. O. S. 31.

Diskussion möge verzichtet werden, da in dem diskutierten Fall die praktischen Verhältnisse für eine genaue Berechnung zu kompliziert sind.

Diese Tatsachen bieten nun einiges Interesse, weil sie bei den bei der Belichtung einer *AgCl*-Elektrode auftretenden Erscheinungen, dem sogenannten Becquerelleffekt, eine gewisse Rolle spielen müssen. Ab-

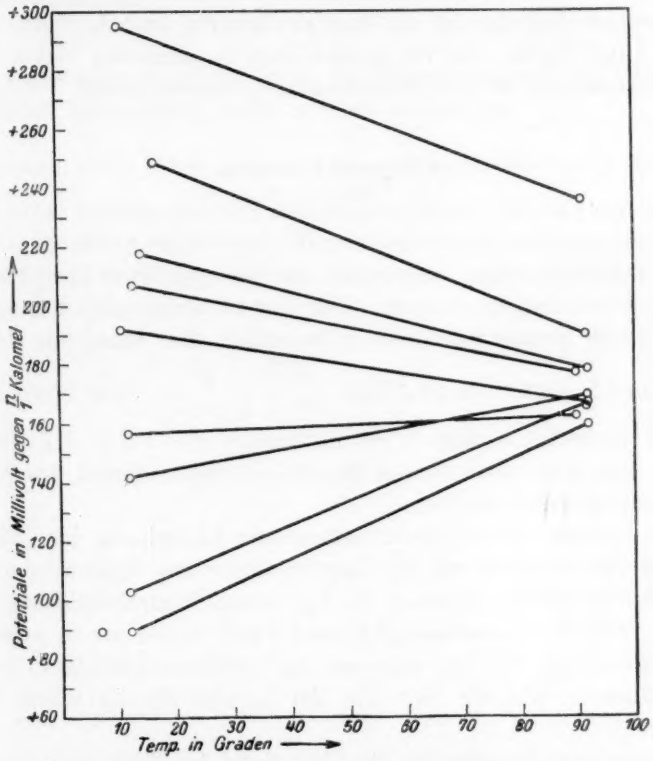


Fig. 3. Potentialverschiebung durch Temperatursteigerung.

gesehen von den im Elektrolyten stattfindenden Vorgängen, auf die die bei J. Lifschitz[1]) zusammengestellten Versuche mit Deutlichkeit hinweisen, wird sich an einer *AgCl*-Elektrode bei der Belichtung einerseits das *AgCl* schwach zersetzen, und die durch Hydrolyse des entstandenen Cl_2 sich bildenden *Cl*-Ionen werden eine negative Verschiebung des Potentiales bewirken. Diesem Einfluss überlagert sich

[1]) J. Lifschitz und S. B. Hooghoudt, Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 87 (1927).

andererseits ein zweiter, der von einer schwachen, durch die Belichtung erzeugten, experimentell festgestellten Erwärmung der Elektrode[1] herrührt. Und zwar wird auf Grund der obigen Tatsachen, sofern überschüssiges Halogenion vorhanden ist, allein durch die Erwärmung eine positive Verschiebung der Potentiale hervorgerufen werden, die nur so lange anhält, wie die Erwärmung dauert. Bereits von M. Wildermann ist ein Teil des Becquerelleffektes an Silberhalogenidelektroden ohne weitere Erläuterung auf eine Erwärmung zurückgeführt worden. Dieser Anteil dürfte sich im wesentlichen in ähnlicher Weise wie die oben angeführten direkten Messresultate erklären lassen.

Zusammenfassung.

Für den Fall der potentiometrischen Fällungstitration unter Bildung eines einwertigen schwerlöslichen Niederschlages wurde die Gleichung für die Potentialsprünge angegeben, die bei gegebener Löslichkeit $\sqrt{L}$ und bei einem Gesamtvolumen v Liter der zu titrierenden Lösung durch Zusatz gleich grosser Portionen p entstehen. Der maximale Potentialsprung im Ä.P. ergibt sich zu $\Delta E_{max} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{p}{2 \cdot v \cdot \sqrt{L}}$. Der Punkt grösster Steilheit dieser Kurve liegt in der Entfernung $P = \sqrt{2} \cdot v \cdot \sqrt{L}$ vom Ä.P. Daraus lässt sich ein Optimum für die Ablesegenauigkeit des Ä.P. aus der Titrationskurve ableiten.

Als Ursache für die meist auftretende Abflachung der Titrationskurve wurde zunächst auf die Neutralsalzwirkung hingewiesen. Diese Erniedrigung wurde in einem in $^1/_{40}$ norm. Neutralsalzlösung ausgeführten Versuch veranschaulicht; und zwar wurde sie in genügender Übereinstimmung mit der sich aus der erhöhten Löslichkeit ergebenden gefunden, wie sie sich aus der Debye-Hückelschen Theorie errechnet.

Eine weitere Ursache für die Abflachung der Titrationskurve, nämlich die Adsorption von Ionen am Niederschlag, wurde an Hand eines Versuches erläutert. Dabei wurde auf verschiedene ältere nnd neuere Tatsachen hingewiesen, die im Falle des AgJ ergeben, dass dieses wahrscheinlich infolge stärkerer Adsorptionsfähigkeit der J^--Ionen als die der Ag^+-Ionen am AgJ, in seiner gesättigten wässerigen Lösung negativ geladen ist. Hiernach und auf Grund einiger anderer Erscheinungen muss allgemein mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass diese Ad-

[1] M. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 553, 703 (1907).

sorption und die dadurch bedingte Abflachung der Titrationskurve diesseits und jenseits des Ä.P. unsymmetrisch ist.

Aus den angeführten Tatsachen kann man erkennen, unter welchen Bedingungen man die Löslichkeit des bei der Titration ausfallenden schwerlöslichen Elektrolyten in reinem Wasser bestimmen kann.

Am Schluss wurde die Temperaturabhängigkeit der Potentiale qualitativ diskutiert.

Die Untersuchung wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür bestens gedankt sei.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-Chem. Abtlg.
26. Juli 1927.

Bemerkung zur Arbeit Über den Mechanismus der Titration mit adsorbierten Indikatoren[1].

Von

J. W. Hodakoff.

(Eingegangen am 4. 7. 27.)

Während Ausführung meiner Arbeit waren mir unbekannt die Arbeit von Fajans und Wolff[2]) und solche von O. Hassel[3]) in denen die basischen Indikatoren (in deren Mitte auch einige von in meiner Mitteilung publizierte) in Gebrauch und Untersuchung eingeführt wurden und auf die Anwesenheit des Adsorptionsvorganges zwischen den gleichgeladenen Farbstoffen und Solen aufmerksam gemacht wird.

Zusatz bei der Korrektur. In obengenannten Arbeiten finden sich zahlreiche Beispiele dafür, welche teilweise in den von Herrn Fajans mir liebenswürdig zugesandten Dissertationen von Wolff, Dahio und Weir auch quantitativ studiert wurden. Infolgedessen wird der letzte Satz meiner Arbeit (siehe: Zusammenfassung) fehlerhaft.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 43 (1927).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 221 (1924).

[3]) Kolloid-Zeitschr. **34**, Heft 5, 1924.

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenhydratation.

(Eine Modifikation der Methode von Remy.)

Von

G. Baborovský.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 27.)

I. Beschreibung der Methode und ihre Entwicklung.

Trotz zahlreicher besonders in den letzten Jahrzehnten durchgeführter Untersuchungen theoretischen und experimentellen Inhalts, ist das Problem der Ionenhydratation, insbesondere die Bestimmung der (absoluten) Hydratation der einzelnen Ionen noch immer als ungelöst zu betrachten.

Allen Experimentalmethoden, die zu dem genannten Zwecke herangezogen wurden, scheint die Methode der Überführungsmessungen wegen ihrer fast idealen Einfachheit weit überlegen zu sein. Die erste Modifikation dieser Methode stammt von W. Nernst[1]), G. Buchböck[2]) und E. W. Washburn[3]) haben sie später nach der quantitativen Richtung hin ausgebaut. Diese Methode besteht darin, dass eine wässerige Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart eines Nichtelektrolyten, welcher an dem Elektrizitätstransport nicht teilnehmen soll und dessen Menge an beiden Elektroden keine Veränderung erleidet, dem Stromdurchgang unterworfen wird. Durch den infolge der Ionenhydratation stattfindenden Wassertransport wird die Konzentration des letzteren an den Elektroden geändert und aus der bekannten Konzentrationsänderung wird bei bekannter Gesamtmasse der Lösung die nach einer Elektrode transportierte Wassermenge bestimmt. Da jedoch ein Nichtelektrolyt, der sich durch den elektrischen Strom nicht in Bewegung setzte, und welcher sich dadurch

[1]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen, mathem.-phys. Kl. 1900, 68.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 564 (1906).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 513 (1909); Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 694 (1915).

überdies chemisch nicht veränderte bzw. sich analytisch auch in kleiner Menge genau bestimmen liesse, schwer zu finden ist, benutzte H. Remy[1]) die Volumänderungen an den Elektroden, die eine Salzlösung bei Elektrolyse erleidet und die er mittels kalibrierten Kapillaren mass, zur Bestimmung der transportierten Wassermenge. Dabei musste er, um die Volumänderungen an den Elektroden sichtbar zu machen, den mittleren Anteil der Lösung durch Zusatz von Gelatine fixieren. Weil sich die Gelatine bei diesen Messungen mit einigen Ionen (z. B. mit dem *Li*-Ion) zu Komplexen verbindet und da ich glaubte, die Wägung der Volumbestimmung vorziehen zu können, schlug ich vor[2]), die Methode von Remy folgendermassen zu modifizieren:

Anstatt das Volumen der Elektrodenlösungen zu messen, bestimmte ich ihr Gesamtgewicht und ihre Zusammensetzung vor und nach der Elektrolyse. Da es in Abwesenheit sowohl eines Nichtelektrolyten als auch der Gelatine nicht möglich ist die Veränderungen der Wassermenge anders zu bestimmen, als dass man während des Versuches das Niveau der Elektrodenlösungen steigen lässt, benutzte ich zwei Pergamentpapiermembranen um den mittleren Teil der Lösung von den Elektrodenräumen zu trennen. Die Benutzung dieser Membranen bringt allerdings eine Komplikation durch Elektroosmose mit sich.

Bei unseren ersten Versuchen[3]) wandten wir einen Apparat an, welcher aus vier U-Röhren bestand, die mit drei Heberröhren untereinander verbunden waren. Nur dasjenige Heberrohr, welches das Kathoden-U-Rohr mit dem nächsten verband, war mit dem Pergamentpapier versehen. Wir wogen und untersuchten (massanalytisch) gewöhnlich nur das Kathodenrohr vor und nach dem Versuche und bestimmten dadurch sowohl die Konzentrationsänderung als auch die Änderung der Gesamtmasse der Kathodenlösung. Die Vorversuche haben wir ausser mit Gelatine auch mit Tondiaphragmen angestellt, da aber die Elektroosmose bei Anwendung derselben enorm gross war, benutzten wir seither nur das Pergamentpapier. Um die Gasentwicklung an den Elektroden zu verhüten, wandten wir nach Washburn als Kathode eine Silberelektrode an, die mit elektrolytisch niedergeschlagenem Chlorsilber bedeckt war und benutzten als Anode eine Drahtelektrode aus reinstem Silber. Die durch die Lösung durchgesandte Elektrizitätsmenge wurde mit einem Silber- oder Kupfer-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 467, 529 (1915).
[2]) Chem. Listy **11**, 2, 38 (1917).
[3]) Baborovský und Hanáková, Chem. Listy **15**, 3 (1921).

voltameter gemessen. Das kathodische U-Rohr stand während des Versuches in einem Aluminiumgestell auf der analytischen Wagschale, und das anodische U-Rohr war mit einem Niveaurohr zur Regelung der Flüssigkeitsoberfläche versehen. Die angewandte Stromstärke war 10 Milliamp. Die Lösungen in den U-Röhren wurden mit einer Schicht von reinem Paraffinöl bedeckt um Verluste durch Verdampfung der Lösungen zu verhindern.

Es wurden zunächst normale *LiCl*-Lösungen elektrolysiert. Der Zuwachs von Wasser ξ, reduziert auf $1F$, und die wahre Überführungszahl des *Li*-Ions wurden aus den übergeführten *LiCl*- bzw. Wassermengen berechnet. Wenn wir mit n die wahre Überführungszahl des Anions, mit x bzw. y die Anzahl Wassermole, die durch ein Grammäquivalent des Kations oder Anions gebunden werden, bezeichnen, so ist die elektrolytisch übergeführte Wassermenge

$$\xi = (1 - n)\,x - ny\,. \qquad (1)$$

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Versuche direkt an der analytischen Wagschale werden die Schwingungen des Wagebalkens durch die Reibung der Apparatenteile an den Lösungen und durch die Oberflächenspannung der angewandten Flüssigkeiten gestört. Ferner liefert auch die Massanalyse nicht hinreichend genaue Resultate. Aus diesem Grunde wurde die ganze Versuchsanordnung auf folgende Weise geändert[1]): Zunächst konstruierten wir einen neuen (dreiteiligen) Apparat, dessen Elektrodengefässe die Gestalt einer weiten Probierröhre hatten, die auf einer Seite mit einem Tubus versehen waren. In einer Einschnürung der beiden Tubi wurden die Pergamentpapiermembranen befestigt. Die Tubi der beiden Elektrodengefässe wurden mittels Glasschliffe mit einem U-förmigen Mittelgefässe verbunden. Die Elektrodengefässe wurden mit eingeschliffenen Glasstöpseln, die zwei Öffnungen hatten verschlossen. Durch eine dieser Öffnungen wurden die Elektroden eingeführt, die andere war kappillar ausgezogen um die Entstehung eines Überdruckes an den Elektroden zu verhindern. Die Analysen der Lösungen wurden gravimetrisch durchgeführt.

Um eine tiefere Einsicht in die Prozesse, die sich bei der Elektrolyse der *LiCl*-Lösungen abspielen, zu gewinnen, wogen wir alle Bestandteile des Apparates separat (beide Elektroden, beide Elektrodengefässe, die untersuchten Lösungen usw.).

---

[1]) Baborovký und Velišek, Chem. Listy **16**, 250 (1922); Baborovský, Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas **42**, 229, 533 (1923).

Die Arbeit mit dem oben beschriebenen Apparate beruht auf folgender Überlegung: Setzen wir voraus, dass die Elektrodengefässe gleiche Volumina der Lösung enthalten, und dass wir durch die Apparatur die Elektrizitätsmenge von $1F$ durchsenden. Da der Stromübergang an der Kathode durch die Anionen Cl' vermittelt wird, so entsteht an dieser Elektrode ein Grammäquivalent der Cl'-Ionen und es werden n-Grammäquivalente derselben durch die Überführung weggeschafft. Die Menge der Cl'-Ionen wächst infolgedessen an der Kathode um $(1 - n)$-Grammäquivalente und dieselbe Menge des Kations wird durch den Strom an die Kathode zugeführt. Es wächst also die Menge des untersuchten Chlorides an der Kathode um $(1 - n)$-Grammäquivalente. An der Anode wird ein Grammäquivalent des Anions Cl' niedergeschlagen und n-Grammäquivalente desselben zugeführt, so dass seine Menge an der Anode um $(1 - n)$-Grammäquivalente sinkt. Zugleich verschwinden aus der Anodenlösung $(1 - n)$-Grammäquivalente des Kations, es sinkt also die Menge des untersuchten Chlorides an der Anode um $(1 - n)$-Grammäquivalente. Die Menge des betreffenden Chlorides in dem Mittelgefässe wird dadurch nicht geändert, da von einer Seite dieselbe Menge von Ionen zuwandert, welche an der anderen Seite weggeführt wird. Der ganze Effekt des Durchganges der Elektrizitätsmenge von $1F$ besteht daher aus dem scheinbaren Transporte von $(1 - n)$-Grammäquivalenten des untersuchten Chlorides von der Anoden- nach der Kathodenlösung.

Ausser dem Salze wird durch den Strom auch Wasser infolge der Ionenhydratation transportiert. Aus der Anodenlösung verschwinden auf diese Weise $\xi = (1 - n)x - ny$ Mole Wasser und werden an die Kathode zugeführt. Die Überführung sowohl des Salzes als auch des Wassers findet aber nicht nur elektrolytisch, sondern auch elektroosmotisch statt. Nehmen wir an, dass Salz und Wasser durch die Elektroosmose von der Anode zur Kathode übergeführt werden. Wenn die Mittelschicht durch zwei gleiche Pergamentpapiermembranen begrenzt wird, so wandert von der Anodenseite dieselbe Menge des Salzes bzw. des Wassers nach der Mittelschicht hin, welche sie an der Kathodenseite verlässt. Es ändert sich daher bei Gegenwart von zwei Membranen die Zusammensetzung der Mittelschicht auch infolge der Elektroosmose überhaupt nicht. Durch die Elektroosmose wird unter den oben genannten Umständen nur die Überführung sowohl des Salzes als auch des Wassers an die Kathode gesteigert. Die Abschätzung der elektroosmotisch übergeführten Salz- bzw. Wassermenge bildet nun die Hauptschwierigkeit bei unseren Messungen.

Um den Einfluss der Elektroosmose bestimmen zu können, elektrolysierten wir zunächst dieselbe Lösung (0·1-norm. *LiCl*) nur mit einer Membran, welche die kathodische Lösung von der übrigen trennte[1]). Nach der oben angeführten Überlegung soll die Mittelschicht bei Anwendung von zwei (gleichen) Membranen die Zusammensetzung weder durch die elektrolytische noch durch die elektroosmotische Überführung ändern. Bei Anwendung nur einer Membran muss sich die Zusammensetzung der Mittelschicht infolge der Elektroosmose ändern, da die elektroosmotische Überführung nur an einer Wand stattfindet und durch die gleiche an der anderen nicht kompensiert wird, vorausgesetzt, dass die elektroosmotisch übergeführte Lösung andere Zusammensetzung besitzt als die ursprüngliche. Durch Bestimmung der Zusammensetzung und Dichte der Lösung in der Mittelschicht vor und nach der Elektrolyse und der Totalmasse der Lösung vor dem Versuche konnten wir die elektroosmotisch übergeführten Wassermengen berechnen[2]).

Leider zeigte sich später, als wir die Dimension der Mittelschicht verringerten, dass sich ihre Zusammensetzung auch bei Anwendung von zwei Membranen ändert, was uns sehr überraschte und die weitere Benutzung dieser Korrektion vereitelte.

Wir versuchten dann eine andere Elektroosmosekorrektion in der Abhängigkeit der Elektrolytüberführung von der Zeit zu finden[3]). Nach der Theorie der Elektroosmose ist das Volum V der übergeführten Flüssigkeit gleich

$$V = \frac{\varepsilon \zeta i t}{4\pi\eta\varkappa},$$

worin ε die Dielektrizitätskonstante, ζ das elektrokinetische Potential, i die Stromstärke, t die Dauer des Versuchs, η die Viskosität und $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit der angewandten Lösung bedeutet. In diesem Ausdrucke sind alle Grössen mit Ausnahme von i und t für eine gegebene Lösung Konstanten. Wenn wir nun Versuche mit ein

[1]) Rec. Trav. chim. loc. cit. S. 234; Chem. Listy **16**, 252 (1922).

[2]) Remy (Zeitschr. f. physik. Chem **118**, 163 (1923) äusserte Zweifel über die Richtigkeit dieser Art von Elektroosmosekorektion. Der Grund, den er dafür angibt, scheint uns aber nicht stichhaltig zu sein. Die Mittelschicht bildet mit dem Anodenraum sowohl bei Versuchen mit einer als auch mit zwei Membranen ein System, aus welchem insgesamt eben soviel Elektrolyt verschwindet, als an die Kathode zuwandert. Deshalb muss die mittlere Salzkonzentration in demselben in beiden Fällen die gleiche sein, was zu erwarten war.

[3]) Chudárek, Acta Societatis scientiarum naturalium Moravicae 1925, tom. II, fasc. 8, signatura F 18.

und derselben Lösung und der gleichen Stromstärke i anstellen, so ist die Elektroosmose eine Funktion der Zeit allein und durch Verkürzung der Versuchsdauer lässt sich auch der Einfluss der Elektroosmose herabsetzen. Durch graphische oder rechnerische Extrapolation auf die Zeit $t = 0$, kann man dann die Elektroosmose völlig eliminieren. Als wir aber diese Korrektion näher untersuchten, fand Velíšek[1]), dass diese zeitliche Abhängigkeit nur bei Anwendung von zwei Membranen zu beobachten ist, und dass sie mit der Konzentrationsänderung der Mittelschicht zusammenhängt. Bei einem Versuche mit 1-norm. *KCl*-Lösung, welcher 180 Minuten dauerte und mit der Stromstärke von 10 Milliamp. bei 19·5° C angestellt war, betrug z. B. die Konzentration der Mittelschicht vor dem Versuche 7·1092 g *KCl*, nach dem Versuche aber 7·1126 g *KCl* pro 100 g der Lösung.

Denselben Befund bestätigte auch Wagner[2]) an der 0·1-norm. Lösung von *HCl*. Er fand bei Versuchen mit zwei Membranen folgende Wasserüberführung ξ und wahre Überführungszahl $1 - n$ des Kations H:

Versuchsdauer in Minuten	$1 - n$	ξ
240	0·883	0·79
150	0·878	0·70
120	0·900	0·63
60	0·911	0·42
30	0·917	0·36.

Dabei änderte sich die Zusammensetzung der Lösung in der Mittelschicht in kleinem Betrage. Dagegen fand er bei Anwendung von nur einer Membran folgende Werte:

120	0·876	0·63
60	0·872	0·64,

die praktisch von der Zeit unabhängig sind.

Die zeitliche Abhängigkeit verschwand, sobald wir den dreiteiligen Apparat mit zwei Membranen durch einen zweiteiligen mit nur einer Membran ersetzten. (Die Beschreibung beider Apparate siehe weiter unten.) Auch diese zweite Elektroosmosekorrektion brachte uns daher nicht weiter und musste verlassen werden.

Noch einen dritten Versuch haben wir unternommen, um den Einfluss der Elektroosmose zu bestimmen. Man stellt zwei gleiche Expe-

[1]) Sborník České vysoké školy technické v Brně, 1, spis 1 (1926).
[2]) Ibid. 1926, 1, spis 3.

rimente mit gleichen Volumina der untersuchten Lösungen an, den einen mit einer oder zwei Membranen, den anderen ohne dieselben, und vergleicht ihre Resultate. Bei dem Versuche ohne Membranen muss man nach der Elektrolyse die einzelnen Teile der Lösung durch eingeschobene Glimmerplättchen oder dünne Platinbleche voneinander trennen, wozu sich der zweiteilige Apparat besser eignet als der dreiteilige. Da es bei diesen Versuchen unmöglich ist die Gesamtmasse der Elektrodenlösungen getrennt vor der Elektrolyse zu bestimmen, so kann man auf diese Weise in bezug auf die Elektroosmose nur die Salz-, nicht aber die Wasserüberführung korrigieren.

Rechnerische Überlegung über den Einfluss der Elektroosmose.

Bezeichnen wir mit Velíšek[1]) die Gesamtmasse der Kathodenlösung (in Gramm) vor dem Versuche ohne Membranen (bzw. mit idealen Membranen, die keine Elektroosmose zeigen) mit Φ. Durch Analyse sei die darin enthaltene Salzmenge s und die Wassermenge w Gramm ermittelt. Lassen wir nun durch die untersuchte Lösung (eines Chlorids der Alkalien) eine Elektrizitätsmenge durchgehen, welche λ Gramm Silber im Voltameter ausscheidet. Nach dem Versuche seien die entsprechenden Grössen Φ', s' und w'. Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$\Phi = s + w$$
$$\Phi' = s' + w' = s + \Delta s + w + \Delta w,$$

wo Δs und Δw die Änderungen der Salz- bzw. Wassermenge bedeuten. Die Menge von Salz bzw. Wasser, bezogen auf $1F$ (Faraday) der Elektrizität, ist gegeben durch:

$$\Delta s : \lambda = M(1 - n) : 107{\cdot}88$$
$$\Delta w : \lambda = 18{\cdot}02\,\xi \quad : 107{\cdot}88,$$

worin M das Grammäquivalentgewicht des gelösten Salzes bezeichnet. Die elektrolytische Wasserüberführung ξ und die wahre Überführungszahl der betreffenden Kations ergeben sich zu:

$$\xi = \frac{\Delta w}{18{\cdot}02} \cdot \frac{107{\cdot}88}{\lambda}, \qquad 1 - n = \frac{\Delta s}{M} \cdot \frac{107{\cdot}88}{\lambda}.$$

Wenn wir den gleichen Versuch mit wirklichen Membranen anstellen, welche die Elektroosmose zeigen, so ist das Volumen V der elektroosmotisch übergeführten Flüssigkeit bei der Stromstärke i und der Versuchsdauer t $V = \frac{\varepsilon \zeta i t}{4\pi\eta z}$.

[1]) Sbornik loc. cit. S. 10.

Bezeichnen wir das spezifische Gewicht der elektroosmotisch übergeführten Lösung mit S, so ist $V \cdot S$ die Masse derselben.

In einem Gramm seien ϱ Gramm Salz und $1 - \varrho$ Gramm Wasser enthalten. Dann bezeichnen die Ausdrücke

$$\frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot S \cdot \varrho \quad \text{bzw.} \quad \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \varkappa \eta} \cdot S(1 - \varrho)$$

die Masse von Salz bzw. von Wasser, die der Kathode elektroosmotisch zugeführt werden. Durch die Elektroosmose wird die Totalmasse der nach der Kathode zugewanderten Lösung Φ'' gleich

$$\Phi'' = w + \Delta w + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S(1 - \varrho) + s + \Delta s + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S \cdot \varrho .$$

Die Wasserüberführung wird nun durch die Elektroosmose zu Ξ geändert:

$$\Xi = \left[\Delta w + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S(1 - \varrho) \right] \cdot \frac{107{\cdot}88}{18{\cdot}02 \cdot \lambda} .$$

Die wahre Überführungszahl des Kations wird nun gleich sein

$$1 - N = \left[\Delta s + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot S \varrho \right] \cdot \frac{107{\cdot}88}{M \cdot \lambda} .$$

Führen wir in diese Gleichungen statt der durchgegangenen Elektrizitätsmenge $i \cdot t$ die derselben proportionale, im Voltameter ausgeschiedene Silbermenge $\lambda = \lambda_0 i t$ ein, so bekommen wir:

$$\Xi = \xi + \frac{\varepsilon \zeta}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot \frac{S(1 - \varrho)}{18{\cdot}02} \cdot \frac{107{\cdot}88}{\lambda_0} ,$$

$$1 - N = (1 - n) + \frac{\varepsilon \zeta}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot \frac{S \varrho}{M} \cdot \frac{107{\cdot}88}{\lambda_0} .$$

Infolge der stattfindenden Elektroosmose werden daher sowohl die Wasserüberführung als auch die wahre Überführungszahl des Kations gesteigert. Wenn wir nun zwei Versuche vergleichen, die ohne und mit Membranen ausgeführt wurden, und nehmen in beiden Fällen die gleiche Totalmasse der anfänglichen Lösung $\Phi = s + w$ in Arbeit, so ergibt sich die Totalmasse nach der Elektrolyse ohne Membranen (oder mit idealen Membranen ohne Elektroosmoose) zu

$$\Phi' = w + \Delta w + s + \Delta s$$

und die Totalmasse des Versuches mit wirklichen Membranen zu

$$\Phi'' = w + \Delta w + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot S(1 - \varrho) + s + \Delta s + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S \varrho .$$

Der Gehalt des Salzes bezogen auf 100 g Lösung ist vor der Elektrolyse $\sigma = 100 \cdot \frac{s}{\Phi}$, nach der Elektrolyse ohne Membranen

$$\sigma' = 100 \cdot \frac{s + \Delta s}{\Phi'}$$

und nach der Elektrolyse mit Membranen

$$\sigma'' = 100 \cdot \frac{s + \Delta s + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S \cdot \varrho}{\Phi''}.$$

Unterscheiden sich die Totalmassen Φ, Φ' und Φ'' nicht zu sehr voneinder, so können wir statt derselben ihr Mittel Φ^* schreiben und es resultieren dann folgende Gleichungen:

$$\sigma = 100 \cdot \frac{s}{\Phi^*},$$

$$\sigma' = \sigma + 100 \cdot \frac{\Delta s}{\Phi^*},$$

$$\sigma'' = \sigma' + 100 \cdot \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot S \varrho \cdot$$

Die Konzentrationsänderung bei den Versuchen ohne Membranen bezogen auf die Anfangskonzentration ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma' - \sigma = 100 \cdot \frac{\Delta s}{\Phi^*} = \Delta \sigma'.$$

Für den Versuch mit Membranen gilt dann

$$\sigma'' - \sigma = \frac{100}{\Phi^*} \left[\Delta s + \frac{\varepsilon \zeta i t}{4 \pi \eta \varkappa} S \cdot \varrho \right] = \Delta \sigma''.$$

Die Differenz beider Konzentrationsänderungen

$$\Delta \Sigma = \Delta \sigma'' - \Delta \sigma' = \frac{100}{\Phi^*} \cdot \frac{\varepsilon \xi i t}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot S \varrho$$

ist dann das Mass der elektroosmotisch übergeführten Salzmenge und bildet die gesuchte Korrektion, sofern sich die Elektroosmose durch die Salzüberführung kundgibt.

II. Experimenteller Teil.

A. Die Beschreibung des benutzten Apparates.

1. Die Gefässe.

Der ältere, dreiteilige Apparat erhielt nach verschiedenen anderen Modifikationen schliesslich folgende Gestalt (siehe Fig. 1)[1].

Die seitlichen Tubi der Elektrodengefässe waren anstatt mit konisch geschliffenen, stöpselartigen Enden mit plangeschliffenen Flan-

[1] Al. Wagner, Sbornik České vysoké školy techn. v Brně, 1926, **1**, spis 3, S. 5.

schen versehen, die mit ähnlich gestalteten Flanschen der Mittelschicht mittels Stahlspiralfedern oder mit Kautschuckringen zusammengehalten wurden. Als die schädliche Wirkung der Mittelschicht bei Anwendung von zwei Membranen erkannt wurde, ersetzten wir den dreiteiligen durch einen zweiteiligen Apparat mit nur einer Membran (siehe Fig. 2)[1].

Dieser besteht aus zwei U-Röhren, die durch plangeschliffene Flanschen verbunden und mit vier eingeschliffenen Glasstöpseln versehen sind. In zwei derselben sind dickere Platindrähte mit Ösen eingeschmolzen, an welche die Drahtspiralelektroden aufgehängt werden. Ausserdem besitzen diese Stöpsel noch eine kleinere Öffnung, um die Entstehung eines Überdruckes in den Elektrodengefässen beim

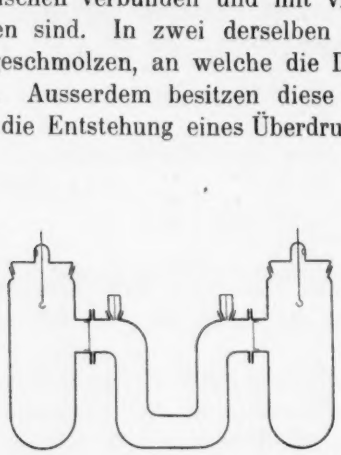


Fig. 1.

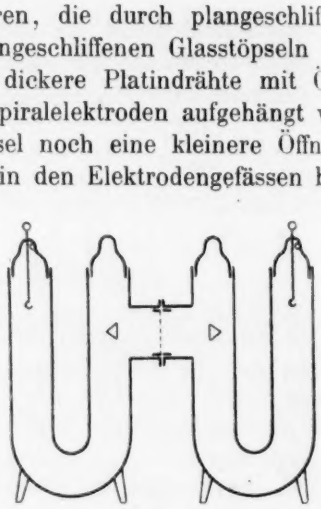


Fig. 2.

Einsetzen der Stöpsel und sonst während des Versuches zu verhindern. Die anderen zwei Stöpsel sollen sowohl die Füllung und Entleerung der Elektrodengefässe, als auch die Einführung der Membranen in einem der Tubi erleichtern.

2. Die Pergamentpapiermembran und ihre Befestigung.

Die gründlich durch destilliertes Wasser ausgewaschene, nasse Membran aus Pergamentpapier (von der Dicke 0·1 mm) wurde mittels Kautschuckschlauch über einen Glasring von 5 mm Länge und von einem ein wenig kleineren Durchmesser als das Tubusrohr selbst geschoben. Nach Trocknen der Membrane wurde der Kautschuckschlauch entfernt und die Membran mittels etwas Paraffin von Merck mit dem Glasring im Tubus befestigt. Es hat sich als günstig erwiesen, die fertige Membran äusserlich schwach zu paraffinieren.

[1] J. Velišek, Sborník loc. cit., S. 15.

3. Die Elektroden und ihre Herstellung.

Um Gasentwickelung an den Elektroden bei der Elektrolyse zu verhindern, wurde als Anode eine zylindrische, spiralförmig gewundene Silberdraht-Elektrode benutzt, welche vorher einigemal anodisch durch Elektrolyse in verdünnter Salzsäure (bei einer Stromstärke von 5 bis 10 Milliamp.) mit *AgCl* bedeckt und nachher kathodisch zu Silber reduziert wurde. Dadurch werden die Verunreinigungen aus der Drahtoberfläche entfernt und die Oberfläche selbst entsprechend aufgelockert. Die Kathode wurde auf dieselbe Weise mit *AgCl* bedeckt. Die so hergestellten Elektroden wurden dann gut mit Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei 135° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie hatten eine für unsere Zwecke genügende Stromkapazität und bewährten sich gut, so dass niemals eine Gasentwickelung an denselben beobachtet wurde.

4. Die Herstellung und die Analysen der Lösungen.

Der Reindarstellung der Salzpräparate wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, wobei nach den bekannten Vorschriften vorgeschritten wurde. Die Lösungen von *KCl* und *NaCl* wurden in einem Messkolben durch Auflösen einer abgewogenen Menge des Salzes im Leitfähigkeitswasser, die Lösungen von *LiCl* dagegen durch Verdünnen einer konzentrierten, vorher analysierten Lösung hergestellt.

Alle Analysen der Lösungen wurden gravimetrisch und mindestens doppelt ausgeführt, die darin enthaltene Alkalichloridmenge wurde als *AgCl* in üblicher Weise bestimmt. Alle Wägungen der untersuchten Lösungen wurden auf das Vakuum reduziert und der Gewichtssatz durch Kallibrierung kontrolliert.

5. Die durchgegangene Elektrizitätsmenge

wurde in bekannter Weise mittels eines Silbervoltameters nach Kohlrausch gemessen (siehe Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1925, S. 564 bis 565).

Die Stromstärke betrug bei allen Versuchen 10 Milliamp. und wurde mittels eines empfindlichen Milliampèremeters gemessen. Die Versuche dauerten 120 Minuten. Diese Versuchsdauer genügte, um sowohl in den Elektrodenlösungen gravimetrisch bestimmbare Konzentrationsänderungen, als auch gut messbare Gewichtsänderungen derselben hervorzurufen.

B. Die Durchführung der Versuche.

1. Die Versuche mit Membranen.

Der gut gereinigte und mit Membranen versehene Apparat wurde längere Zeit in der Nähe der analytischen Wage stehen gelassen und dann die beiden Elektrodengefässe bis zur Gewichtskonstanz leer gewogen. Die Membran wurde bei allen Wägungen mit einem Deckel aus Aluminiumblech bedeckt, welcher innen mit einer Kautschukmembran ausgelegt war, um die Verdampfung von ihrer Oberfläche aus zu verhindern.

Das leergewogene Elektrodengefäss wurde aus einer Bürette mit 32·5 cm^3 der untersuchten Lösung, welche die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, gefüllt, die gewogene Elektrode samt Stöpsel eingesetzt und das ganze Elektrodengefäss mit der Lösung gewogen. Nach der Wägung wurde das gefüllte Elektrodengefäss mittels einer Stahlfederspirale mit dem zweiten leeren Elektrodengefäss (bzw. auch mit dem Mittelgefäss) verbunden. Damit die geschliffenen Flanschen genügend dicht seien, wurde zwischen beide Elektrodengefässe eine dünne Kautschukeinlage eingesetzt. Das zweite Elektrodengefäss wurde nun ebenfalls mit 32·5 cm^3 Lösung aus einer Bürette gefüllt, der Stöpsel mit der zweiten gewogenen Elektrode (und bzw. auch der zweite Stöpsel) vorsichtig eingesetzt. Es wurde dann in der üblichen Schaltung mit der Stromstärke von 10 Milliamp. elektrolysiert.

Nach Ablauf von 120 Minuten wurde der Stromdurchgang unterbrochen, und das Elektrodengefäss ohne Membran geöffnet. Die mittels einer Pipette gut durchgerührte Lösung wurde in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kolben zur Analyse aufbewahrt. Die spiralförmige Elektrode wurde abgewaschen und auf einen Silberdrahthaken eines Gestelles aufgehängt.

Nach der Entfernung der Stahlfederspiralen wurden die Gefässe voneinander getrennt, die übriggebliebene Lösung von der Oberfläche der Membran vorsichtig abgewischt, die Membran mit dem Deckel bedeckt und das ganze Elektrodengefäss mit der Membran nun nach dem Versuche gewogen. Nach der Wägung wurde die Lösung zur Analyse abpipettiert. Die Elektrode wurde vorsichtig abgewaschen und wieder auf ein zweites Gestell aufgehängt. Beide Elektroden wurden nachher in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dadurch, dass die Elektroden sowohl während des Versuches als auch während der Trocknung immer aufgehängt waren, wurde ihre mechanische Verletzung verhindert. Die Lösungen wurden in Erlenmayerkolben mit eingeschliffenen Stöpseln gewogen und analysiert.

Auf diese Weise wurden immer zwei gleiche Versuche angestellt, bei einem war die Membran an der Anode, bei dem zweiten an der Kathode.

Durch den beschriebenen Vorgang bestimmten wir das Gesamtgewicht der Lösung vor und nach der Elektrolyse. Jeder Versuch wurde mit einer neuen, gut ausgewaschenen Membran ausgeführt.

2. Die Versuche ohne Membranen.

Bei diesen Versuchen blieb die Wägung der Elektrodenlösungen aus. In den Seitentubi befanden sich auch die Glasringe, aber ohne Membran. Die Trennung der beiden Elektrodengefässe wurde durch eine Platinfolie oder ein Glimmerplättchen bewerkstelligt, die rechteckig und mit einer Öffnung von derselben lichten Weite wie die Glasringe versehen waren. Diese wurden zwischen die beiden Schleifflächen der Flanschen so eingesetzt, dass während des Versuches durch die Öffnung sowohl die Lösung zirkulieren als auch der Strom durchgehen konnte. Zur Erreichung völliger Dichtigkeit wurden dabei die Schleifflächen mit einer, mit Wasser gut ausgekochten, Vaseline schwach bestrichen.

Nachdem die beiden Elektrodengefässe mit den Stahlfederspiralen verbunden worden waren, wurden in den Apparat zweimal 32·5 cm^3 Lösung aus einer Bürette abgemessen, die Stöpsel mit den Elektroden eingesetzt und der ganze Apparat mit den anderen zwei Stöpseln versehen. Da die beiden Hälften ähnlich gebaut waren, so enthielten sie annähernd dasselbe Volum der Lösung, wie bei den Versuchen mit Membranen. Nach zwei Stunden wurde der Strom unterbrochen, die Folie derart herausgeschoben, dass die beiden Elektrodenlösungen voneinander getrennt wurden, die getrennten Lösungen gut durchgerührt und in Kolben abpipettiert. Die Elektroden wurden wie früher behandelt. Aus der Analyse der Lösungen geht hervor, wie sich ihre Konzentration durch den Versuch änderten.

C. Die Berechnung der Versuche und ihre Resultate.

Aus der Gesamtmasse der Lösung vor und nach der Elektrolyse und aus den Analysen wurde die von $1\,F$ übergeführte Lösungsmasse berechnet. Aus der Elektrolytmenge vor und nach dem Versuche wurde ebenso die von $1\,F$ übergeführte Elektrolytmenge in Gramm ermittelt. Diese Grösse in Grammäquivalenten ausgedrückt stellt die durch Elektroosmose modifizierte wahre Überführungszahl $1 - N$ dar. Die von $1\,F$ übergeführte und in Grammolekeln ausgedrückte Wasser-

Tabelle 1. *KCl*.

Konzentration		1·03			0·4
Voltameterangabe in Gramm *Ag*		0·0801	0·0804	0·08	0808	0·080
Die Anodenzunahme in Gramm		0·0263	0·0264	0·02	0265	0·026
Die Kathodenabnahme in Gramm		0·0266	0·0268	0·02	0265	0·026
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm	vor dem Versuche	33·9574	33·9353	–	2612	33·078
	nach dem Versuche	33·9249	33·9712	–	1609	33·120
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *KCl* in 100 g Lösung) vor dem Versuche	Anode	$7{\cdot}044_0$	$7{\cdot}039_0$	7·04	556_0	3·55
		$7{\cdot}117_0$	$7{\cdot}115_0$	7·11	634_0	3·63
	Kathode	$7{\cdot}190_5$	$7{\cdot}192_0$	7·20	716_0	3·71
Das Gewicht des durch 1 *F* übergeführten *KCl* in Gramm		36·1	38·1	–	5	38·2
„ „ „ „ 1 *F* „ H_2O „ „		7·5	9·6	–	4	17·7
$1 - N$		0·486	0·510	–	490	0·51
$(1 - N)$ Mittelwert		0·498		–	0·501	
Ξ		0·42	0·53	–	96	0·98
Ξ Mittelwert		0·47		–	0·97	

Tabelle 2. *NaCl*.

Konzentration		1·02			0·
Voltameterangabe in Gramm *Ag*		0·0801	0·0802	0·08	0805	0·0
Die Anodenzunahme in Gramm		0·0261	0·0263	0·02	0265	0·0
Die Kathodenabnahme in Gramm		0·0267	0·0266	0·02	0265	0·0
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm	vor dem Versuche	33·8039	33·7790	–	9359	32·9
	nach dem Versuche	33·7744	33·8078	–	8971	33·0
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *NaCl* in 100 g Lösung) vor dem Versuche	Anode	$5{\cdot}590_5$	$5{\cdot}589_5$	5·58	822_0	2·8
		$5{\cdot}634_5$	$5{\cdot}633_0$	5·63	873_5	2·8
	Kathode	$5{\cdot}681_5$	$5{\cdot}680_5$	5·67	922_5	2·9
Das Gewicht des durch 1 *F* übergeführten *NaCl* in Gramm		22·2	23·6	–	1	23·6
„ „ „ „ 1 *F* „ H_2O „ „		17·3	15·1	–	9	30·0
$1 - N$		0·387	0·403	–	412	0·4
$(1 - N)$ Mittelwert		0·395		–	0·408	
Ξ		0·96	0·84	–	55	1·6
Ξ Mittelwert		0·90		–	1·60	

le 1. *KCl*.

0·45			0·20			0·10		
0·0808	0·0804	0·0809	0·0813	0·0805	0·0805	0·0801	0·0802	0·0805
0·0265	0·0265	0·0265	0·0269	0·0266	0·0266	0·0267	0·0265	0·0267
0·0265	0·0262	0·0265	0·0264	0·0267	0·0264	0·0259	0·0262	0·0266
32·012	33·0783	—	32·6931	32·7842	—	32·5002	32·6298	—
31·1609	33·1200	—	32·6314	32·8459	—	32·4081	32·7193	—
3·556$_0$	3·557$_0$	3·559$_5$	1·389$_0$	1·394$_0$	1·398$_0$	0·649$_7$	0·651$_7$	0·658$_0$
3·634$_0$	3·633$_5$	3·636$_0$	1·475$_0$	1·479$_5$	1·479$_5$	0·742$_0$	0·742$_0$	0·743$_5$
3·716$_0$	3·715$_0$	3·717$_0$	1·565$_0$	1·564$_0$	1·563$_0$	0·832$_7$	0·833$_3$	0·829$_0$
55	38·2	—	38·6	38·4	—	41·1	41·1	—
74	17·7	—	43·2	44·1	—	82·9	79·2	—
0490	0·513	—	0·518	0·515	—	0·550	0·551	—
0·501		—	0·516		—	0·550		—
96	0·98	—	2·40	2·45	—	4·60	4·40	—
0·97		—	2·42		—	4·50		—

le 2. *NaCl*.

0·51			0·20			0·10		
0·0805	0·0805	0·0800	0·0802	0·0801	0·0798	0·0802	0·0806	0·0801
0·0265	0·0265	0·0263	0·0263	0·0265	0·0262	0·0265	0·0267	0·0264
0·0265	0·0266	0·0263	0·0271	0·0266	0·0263	0·0263	0·0266	0·0265
32·9359	32·9939	—	32·7121	32·7174	—	32·5036	32·5455	—
33·8971	33·0340	—	32·6467	32·7844	—	32·3934	32·6595	—
2·822$_0$	2·823$_0$	2·828$_0$	1·108$_0$	1·108$_0$	1·113$_5$	0·519$_5$	0·520$_5$	0·531$_5$
2·873$_5$	2·873$_0$	2·876$_0$	1·163$_0$	1·162$_5$	1·164$_0$	0·580$_0$	0·581$_5$	0·581$_0$
2·922$_5$	2·923$_0$	2·920$_0$	1·219$_0$	1·218$_5$	1·213$_5$	0·641$_0$	0·641$_0$	0·631$_5$
41	23·6	—	25·1	25·7	—	27·2	27·0	—
79	30·0	—	62·6	64·1	—	121·0	125·5	—
0412	0·404	—	0·430	0·440	—	0·466	0·462	—
0·408		—	0·435		—	0·464		—
55	1·66	—	3·47	3·55	—	6·72	6·97	—
1·60		—	3·51		—	6·84		—

Tabelle 8 *LiCl*.

Konzentration		1·02			0·51
Voltameterangabe in Gramm *Ag*		0·0803	0·0803	0·0804	0·080
Die Anodenzunahme in Gramm		0·0265	0·0264	0·0266	0·026
Die Kathodenabnahme in Gramm		0·0262	0·0266	0·0266	0·026
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm	vor dem Versuche	33·2918	33·1298	32·8100	32·804
	nach dem Versuche	33·2606	33·1623	32·7684	32·848
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *LiCl* in 100 g Lösung) vor dem Versuche	Anode	$4{\cdot}036_5$	$4{\cdot}036_0$	$4{\cdot}086_0$	2·086
	Kathode	$4{\cdot}062_0$	$4{\cdot}063_0$	$4{\cdot}116_0$	2·116
		$4{\cdot}089_0$	$4{\cdot}090_0$	$4{\cdot}144_5$	2·149
Das Gewicht des durch 1 *F* übergeführten *LiCl* in Gramm		13·07	13·80	13·37	13·50
„ „ „ „ 1 *F* „ H_2O „ „		28·75	29·75	29·1	45·0
$1 - N$		0·308	0·325	0·339	0·31
$(1 - N)$ Mittelwert		0·316			0·328
Ξ		1·59	1·65	2·23	2·50
Ξ Mittelwert		1·62			2·36

menge wurde auf dieselbe Weise berechnet. An jedem der untersuchten Chloride wurden die Versuche bei vier verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in vorstehenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Spalte derselben enthält die Versuchsdaten, die mit der Membran an der Anode erhalten wurden, die zweite die Ergebnisse mit der Membran an der Kathode und die dritte die Resultate der Versuche ohne Membran. Sämtliche Versuche wurden also mit dem zweiteiligen Apparate ausgeführt. Die Konzentration der Lösungen ist in Grammäquivalenten Salz auf 1000 g Wasser ausgedrückt.

D. Bemerkungen zu den gewonnenen Versuchsresultaten.

1. Die Änderung der Masse der Elektroden.

Die Anode nimmt infolge der Bildung von *AgCl* an Gewicht zu, die Kathode dagegen infolge der Reduktion von *AgCl* zu Silber ab. Diese Gewichtsänderungen entsprechen der im Voltameter ausgeschiedenen Silbermenge. Die Anodenzunahme gleicht nicht immer genau der Kathodenabnahme. Die beste Übereinstimmung dieser beiden Grössen zeigen die Versuche ohne Membran. Diese Diskrepanz kann nicht durch eine mechanische Verletzung der Elektroden beim Behandeln und Trocknen erklärt werden. Bei der Reduktion des *AgCl* an der Kathode wurde auch niemals ein Abbröckeln, eine Zerstäubung

LiCl.

0·51			0·20			0·10		
0·0804	0·0804	0·0806	0·0805	0·0805	0·0804	0·0804	0·0804	0·0805
0·0266	0·0267	0·0267	0·0263	0·0266	0·0265	0·0268	0·0266	0·0266
0·0266	0·0264	0·0264	0·0267	0·0266	0·0265	0·0264	0·0267	0·0266
32·8100	32·8047	—	32·5807	32·5864	—	32·6245	32·5336	—
32·7684	32·8484	—	32·5050	32·6648	—	32·4934	32·6697	—
$2{\cdot}086_0$	$2{\cdot}086_5$	$2{\cdot}089_5$	$0{\cdot}814_5$	$0{\cdot}815_0$	$0{\cdot}818_0$	$0{\cdot}362_0$	$0{\cdot}361_5$	$0{\cdot}369_0$
$2{\cdot}116_0$	$2{\cdot}116_5$	$2{\cdot}115_5$	$0{\cdot}846_5$	$0{\cdot}847_0$	$0{\cdot}846_0$	$0{\cdot}400_5$	$0{\cdot}399_5$	$0{\cdot}399_5$
$2{\cdot}144_5$	$2{\cdot}144_0$	$2{\cdot}143_0$	$0{\cdot}877_0$	$0{\cdot}881_0$	$0{\cdot}874_5$	$0{\cdot}437_0$	$0{\cdot}436_5$	$0{\cdot}430_0$
13·37	13·50	—	15·00	14·44	—	17·49	16·96	—
45·1	45·0	—	86·5	90·5	—	158·4	165·7	—
0·339	0·318	—	0·354	0·340	—	0·413	0·400	—
0·328		—	0·347		—	0·406		—
2·23	2·50	—	4·80	5·02	—	8·79	8·09	—
2·36		—	4·91		—	8·44		—

oder eine Bildung des kolloiden *AgCl* beobachtet. In der Regel stimmt das Mittel der Gewichtsänderungen der beiden Elektroden gut mit der auf das Chlor umgerechneten Voltameterangabe.

2. Die Massen der Elektrodenlösungen.

Die Abnahme der Gesamtmasse des anodischen Elektrodengefässes mit der Lösung und dem übrigen Zubehör war nicht immer genau gleich dem Zuwachse der Gesamtmasse des kathodischen Gefässes, auch dann nicht, wenn zufälligerweise durch beide Gefässe dieselbe Elektrizitätsmenge durchgegangen war. In der Mehrzahl der Fälle zeigte der anodische Apparatenteil kleinere Gewichtsabnahme, als der unter denselben Bedingungen erhaltenen Zunahme des kathodischen Teiles entsprach. Es sei bemerkt, dass die anodische und kathodische Gewichtsänderung nicht in einem, sondern in zwei nacheinander folgenden Versuchen festgestellt wurden. Diese Differenzen werden nicht durch die Wägungsfehler oder durch die ungleiche Verdampfung der Elektrodenlösungen verursacht, welche fast vollkommen verhindert war. Es ist interessant, dass dieselben Differenzen zwischen Anoden- und Kathodenresultaten sich auch bei den Arbeiten von Washburn und Remy bemerkbar machten. Die eigentliche Ursache derselben kann irgendeine tieferliegende Unregelmässigkeit der elektrolytischen Vorgänge bei Gegenwart von Membranen sein.

Auch für die durch 1 F übergeführten Lösungsmengen, die sich aus den Gesamtmassen der Elektrodenlösungen durch Berechnung ergeben, gewinnen wir aus dem kathodischen Teile nicht immer genau dieselben Zahlen wie aus dem anodischen. Man muss allerdings bei Beurteilung dieser Differenz die Versuchsfehler aller ausgeführten Operationen (der Wägung der leeren Gefässe, der Gefässe mit Lösungen und Elektroden, der Elektroden allein, die unvermeidlichen Fehler bei dem Auseinandernehmen der Apparatenteile usw.) in Erwägung ziehen. Es sei bemerkt, dass Paare von analogen Versuchen mit kathodischen und anodischen Teilen, die mit derselben Lösung ausgeführt wurden, zu einem gut übereinstimmenden Mittelwert führten. Es scheint also, dass die Einflüsse, welche die Differenzen verursachen, sich gegenseitig in dem Mittelwerte aufheben.

E. Disskussion der erhaltenen Resultate.

1. Die Überführung der Lösung durch 1 F Elektrizität.

Bei allen untersuchten Lösungen des *KCl*, *NaCl* und *LiCl* wurde die Lösung durch die Elektrolyse von der Anode nach der Kathode transportiert. Das übergeführte, auf 1 F reduzierte Lösungsgewicht

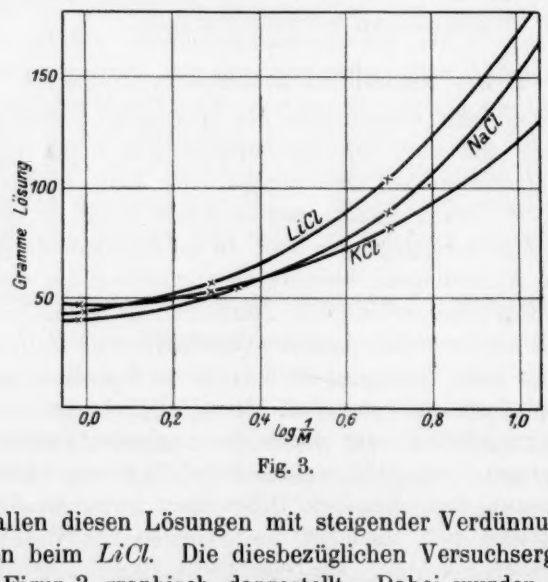


Fig. 3.

steigt bei allen diesen Lösungen mit steigender Verdünnung und zwar am grössten beim *LiCl*. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind durch die Figur 3 graphisch dargestellt. Dabei wurden auf die Abszissenachse die Logarithmen der Verdünnung $-\log\frac{1}{M}$, M bedeutet die

Molarität —, auf die Ordinatenachse die Massen in Gramm der durch 1 F Elektrizität übergeführten Lösung aufgetragen.

Die Figur zeigt, dass die *NaCl*-Kurve der des *LiCl* näher liegt als die des *KCl*.

2. Die Salzüberführung durch 1 F Elektrizität.

Bei der Elektrolyse wird auch das gelöste Salz von der Anode an die Kathode übergeführt. Die oben angegebene Grösse besitzt den grössten Wert beim *KCl*, da seine Überführungszahl des Kations von allen untersuchten Chloriden die grösste ist. Auch die Salzüberführung steigt mit der Verdünnung, wie es aus den ziemlich parallel und fast geradlinig verlaufenden Kurven der Fig. 4 ersichtlich ist.

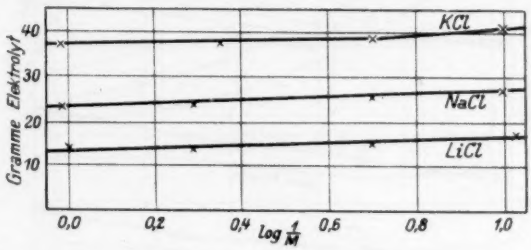


Fig. 4.

3. Die Wasserüberführung durch 1 F Elektrizität.

Ausser dem Salze wird von der Anode an die Kathode auch das Wasser und zwar sowohl elektrolytisch als auch elektroosmotisch übergeführt. Diese Überführung ist am grössten in den *LiCl*- und am geringsten in den *KCl*-Lösungen und steigt ebenfalls mit der Verdünnung. Die Kurven, welche diese Abhängigkeit in demselben Koordinatensystem wie früher darstellen, sind aber keine Geraden wie im vorigen Falle, sondern stark ansteigende Linien, die mit steigender Verdünnung schnell in die Höhe steigen (vgl. Fig. 6).

Die steigende Wasserüberführung kann durch den Zuwachs der elektrolytischen Wasserüberführung mit der Verdünnung aber auch durch die Steigerung der Elektroosmose verursacht werden. Dass die elektroosmotische Überführung mit steigender Verdünnung zunimmt, wird durch eine grosse Reihe von Arbeiten über Elektroosmose an verschiedenen porösen Wänden in hochverdünnten Lösungen bestätigt. Bis zu welchem Grade an dieser Steigerung die elektrolytische Wasserüberführung Teil nimmt, lässt sich auf Grund der Versuche mit Membranen nicht ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden die Versuche ohne

Membran ausgeführt. In der oben angeführten rechnerischen Überlegung wurde gezeigt, dass die dort definierte Grösse $\Delta\Sigma = \Delta\sigma'' - \Delta\sigma'$ als Mass der Elektroosmose dienen kann.

In der Fig. 5 wurden die Grössen $\Delta\sigma'$ und $\Delta\sigma''$ in demselben Koordinatensystem wie früher graphisch dargestellt. Für einen jeden Elektrolyten wurden auf diese Weise zwei Kurven erhalten, deren obere den Versuchen mit Membranen, die untere den Versuchen ohne Membranen entspricht. Die Differenzen der betreffenden Ordinaten beider Kurven eines Elektrolyten geben die Grösse $\Delta\Sigma$ an.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, weichen die beiden Kurven mit steigender Verdünnung immer mehr und mehr voneinander ab, was

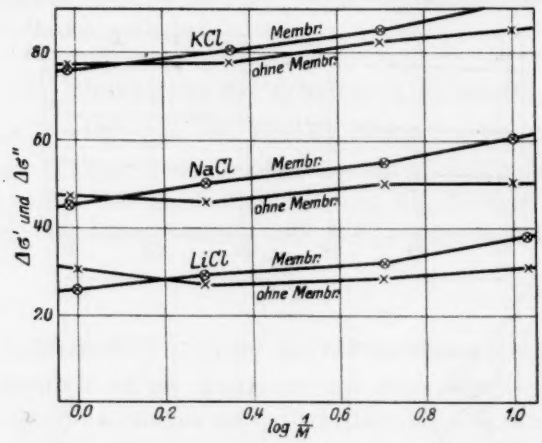


Fig. 5.

bedeutet, dass der Einfluss der Elektroosmose mit der Verdünnung steigt, und zwar zeigen den grössten Einfluss die Lösungen von *NaCl*. Bei den Lösungen von *KCl* und *LiCl* kann man den Elektroosmoseeinfluss bis zu den 0·5-molaren Lösungen vernachlässigen. Bei den Lösungen von *NaCl* kann man dies erst in den konzentrierten Lösungen (von ungefähr einfachnormaler an) tun. Die betreffenden Kurven schneiden sich bei den untersuchten Chloriden.

Die Abhängigkeit der Grösse Ξ (der Wasserüberführung bezogen auf 1 F) von steigender Verdünnung zeigt die Fig. 6, nach welcher sie bei den untersuchten Salzen mit der Verdünnung wächst, und zwar am stärksten bei *LiCl*, am geringsten bei *KCl*.

Aus dem vorhergehenden folgt, dass die Wasserüberführung von molaren Lösungen an nicht durch den Elektroosmoseeinfluss beein-

trächtigt wird, und man kann daher in diesen und konzentrierteren Lösungen der Alkalichloride die gesamte Wasserüberführung Ξ mit der elektrolytischen ξ identifizieren.

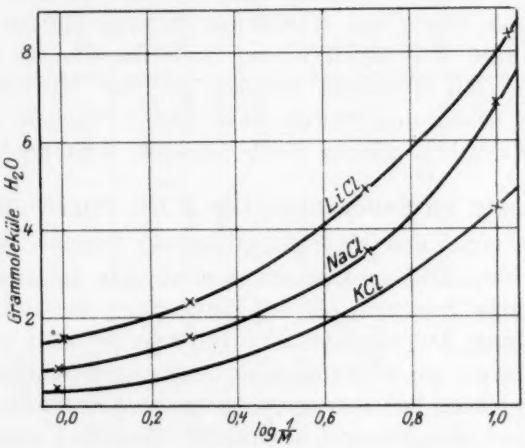


Fig. 6.

F. Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Resultaten anderer Autoren.

Dass die Elektroosmosewirkung in molaren und konzentrierteren Lösungen der Alkalichloride vernachlässigt werden kann, geht auch aus dem Vergleiche der in unserer Arbeit gefundenen Werte mit den Ergebnissen der Nernstschen Methode, die Washburn bei seinen Messungen erhalten hatte, hervor. Folgende Tabelle enthält ausser unseren Werten und den Ergebnissen Washburns auch die Resultate von Remy.

Elektrolyt	Gef. Werte	Washburn	Remy
KCl	0·47	0·60	0·5
NaCl . . .	0·90	0·76	1·0
LiCl	1·62	1·5	1·4

Der Washburnsche Wert 0·60 für *KCl* bezieht sich auf eine 1·24-, unser Wert 0·47 dagegen auf eine 1·02-molare Lösung. Die *NaCl*-Lösung von Washburn war 1·21-, unsere 1·02-molar, und seine *LiCl*-Lösung 1·28-, unsere dagegen 1·00-molar. Aus der angenäherten Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von Washburn folgt erstens, dass die Gegenwart eines Nichtelektrolytindikators bei der Nernst-

schen Methode in keiner Weise die elektrolytischen Vorgänge beeinflusst und zweitens, dass der Einfluss der Elektroosmose bei der Methode von Baborovský in den molaren Lösungen vernachlässigt werden darf. Auch die Übereinstimmung unserer Werte für die Wasserüberführung und der Werte von Washburn mit den Zahlen von Remy ist bemerkenswert. Für die *KCl*- und *LiCl*-Lösungen ist die Übereinstimmung aller drei Methoden ziemlich gut, bei *NaCl* stimmen die Methoden von Remy und Baborovský besser überein, als die Methode von Washburn, welche einen niederen Wert ergibt.

G. Versuche mit Normallösungen von *KBr*, *NaBr* und *LiBr*[1].

Man kann annehmen, dass die genannten Bromide ein ähnliches Verhalten in Normallösungen zeigen werden, wie die analogen Chloride, insbesondere dass man bei der Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung den Einfluss der Elektroosmose wird vernachlässigen können. Da wir uns ferner mangels einer passenden Elektroosmosekorrektion auf mässig konzentrierte Lösungen beschränken mussten, so wurden nur ihre Normallösungen untersucht. Dieselben wurden aus den Kahlbaumschen Präparaten (pro analysi) hergestellt, welche im Leitfähigkeitswasser aufgelöst wurden. Die entsprechenden Messungen führte mein Mitarbeiter Velíšek aus. Die mit der oben beschriebenen Methode gewonnenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

III. Die Berechnung der Hydratation der Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, Cl' und Br'.

Die an den Chloriden und Bromiden erhaltenen Versuchsergebnisse lassen sich durch folgende 6 Gleichungen, welche die elektrolytische Wasserüberführung mit den wahren Überführungszahlen und den Hydratationen der betreffenden Ionen mittels der Gleichung (1) verknüpfen, kurz zusammenfassen:

$$(KCl) \quad 0{\cdot}47 = 0{\cdot}498 \cdot x_{K^{\cdot}} - 0{\cdot}502 \cdot y_{Cl'}. \tag{2}$$

$$(NaCl) \quad 0{\cdot}90 = 0{\cdot}395 \cdot x_{Na^{\cdot}} - 0{\cdot}605 \cdot y_{Cl'}. \tag{3}$$

$$(LiCl) \quad 1{\cdot}62 = 0{\cdot}316 \cdot x_{Li^{\cdot}} - 0{\cdot}684 \cdot y_{Cl'}. \tag{4}$$

$$(KBr) \quad 0{\cdot}89 = 0{\cdot}483 \cdot x_{K^{\cdot}} - 0{\cdot}517 \cdot y_{Br'}. \tag{5}$$

$$(NaBr) \quad 1{\cdot}58 = 0{\cdot}399 \cdot x_{Na^{\cdot}} - 0{\cdot}601 \cdot y_{Br'}. \tag{6}$$

$$(LiBr) \quad 2{\cdot}10 = 0{\cdot}327 \cdot x_{Li^{\cdot}} - 0{\cdot}673 \cdot y_{Br'}. \tag{7}$$

[1] Baborovský und Velíšek, Sborník České vysoké školy technické v Brně 1927, svazek 2, spis 6.

Tabelle 4.

Tabelle 4.

Elektrolyt	*KBr*		*NaBr*		*LiBr*		*LaBr*	
Versuch	anod.	kathod.	anod.	kathod.	anod.	kathod.	anod.	kathod.
Voltameterangabe in Gramm *Ag*	0·0759	0·0757	0·0805	0·0809	0·0795	0·0725	0·0815	0·0803
Die Kathodenabnahme in Gramm	0·0561	0·0564	0·0596	0·0602	0·0588	0·0536	0·0603	0·0595
Die Anodenzunahme in Gramm	0·0557	0·0560	0·0597	0·0597	0·0582	0·0521	0·0600	0·0596
Das Gewicht der vor dem Versuche	37·8284	38·2858	37·5249	37·4577	37·1879	37·0938	37·0499	37·3291
Elektrodenlösung in Gramm nach dem Versuche	37·7774	38·3380	37·4748	37·5118	37·1393	37·1391	37·0019	37·3804
Das Gewicht der durch 1 *F* übergeführten Lösung in Gramm	72·5	74·4	67·2	69·5	65·8	67·5	63·6	69·0
Konzentration der Elektro- Anode	$10·848_8$	—	$8·985_4$	—	8·1931	—	$8·309_7$	—
denlösung (Gramm Salz in vor dem Versuche	$10·938_2$	$10·949_5$	9·0485	$9·049_5$	$8·234_4$	$8·238_1$	$8·353_6$	$8·341_3$
100 g-Lösung) Kathode	—	$11·042_4$	—	$9·124_9$	—	$8·283_6$	—	$8·389_3$
$1 - N$	0·470	0·496	0·370	0·429	0·304	0·354	0·310	0·341
$(1 - N)$ Mittelwert	0·483		0·399		0·327			
Ξ	0·92	0·86	1·61	1·55	2·20	2·04	2·04	2·18
Ξ Mittelwert	0·89		1·58		2·10			

Kombiniert man die Versuchsergebnisse für je zwei Chloride und zwei Bromide derselben Metalle, so sind die Grössen ξ für die vier Salze durch vier Gleichungen gegeben, welche vier Unbekannte, nämlich die vier Ionenhydratationen enthalten. Die unbekannten Hydratationen kann man folglich berechnen.

Da aber unsere Messungen mit bedeutenden Beobachtungsfehlern behaftet sind, so folgen aus den Salzkombinationen *KCl*, *LiCl*, *KBr*, *LiBr* und *NaCl*, *LiCl*, *NaBr*, *LiBr* für einige Ionen negative Hydratationszahlen. Nur aus der Kombination *KCl*, *NaCl*, *KBr*, *NaBr* liessen sich für alle Ionen positive Hydratationswerte berechnen. Es wurde daher bei der Berechnung auf folgende Weise verfahren: Die aus den Gleichungen (2), (3), (5) und (6) berechneten Werte für $y_{Cl'}$ und $y_{Br'}$ wurden in die Gleichungen (4) und (7) eingesetzt und $x_{Li^{\cdot}}$ berechnet. Aus den beiden für $x_{Li^{\cdot}}$ erhaltenen Zahlen wurde das Mittel genommen und dieses, in dieselben Gleichungen eingesetzt, liefert für $y_{Cl'}$ und $y_{Br'}$ neue Hydratationswerte. Da die früheren Werte aus zwei Gleichungen gewonnen wurden, so kann man ihnen das doppelte, den letztgenannten aber das einfache Gewicht beilegen. Dadurch gewinnt man für beide Ionen neue Mittelwerte. Dieselben setzten wir nun in die sechs Anfangsgleichungen (2) bis (7) ein, berechneten die einzelnen x-Werte und nahmen für jedes Ion das Mittel aus zwei errechneten Zahlen. Auf diese Weise fanden wir:

$x_{K^{\cdot}} = 5$ Moleküle H_2O, $\quad y_{Cl'} = 4$ Moleküle H_2O,
$x_{Na^{\cdot}} = 8$ bis 9 Moleküle H_2O, $\quad y_{Br'} = 3$ Moleküle H_2O.
$x_{Li^{\cdot}} = 13$ bis 14 Moleküle H_2O,

Dieses Berechnungsverfahren wurde uns von Prof. Dr. F. Nachtikal anempfohlen, nachdem die Anwendung des Gaussschen Rechenverfahrens nach der Methode der kleinsten Quadrate auf unsere Resultate scheiterte.

Der Vergleich unserer Hydratationswerte mit den Resultaten anderer Autoren.

Ähnliche Zahlen für die Ionenhydratation, wie die unserigen sind, erhielten Manchot, Jahrstorfer und Zepter[1]) aus der Löslichkeitsverminderung der Gase N_2O bzw. C_2H_2 in wässerigen Lösungen verschiedener Salze, und zwar:

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **141**, 45 (1924). Vgl. auch Remy, Zeitschrift f. angew. Chemie **39**, 1185 (1926).

$x_{K'} = 5{\cdot}6$ Moleküle H_2O, $y_{Cl'} = 3{\cdot}1$ Moleküle H_2O,
$x_{Na'} = 8{\cdot}9$ Moleküle H_2O, $y_{Br'} = 2{\cdot}2$ Moleküle H_2O
(bei 25° C).

Ferner vergleicht Kraus[1]) die Leitfähigkeit (Beweglichkeit) einiger einwertiger Ionen mit derjenigen des H'-Ions (bei 18° C 315·0). Dabei geht er von den von Washburn[2]) unter der Voraussetzung, dass das Cl'-Ion 4 Moleküle Wasser bindet, gefundenen Ionenhydratationszahlen aus und kommt zu folgenden Zahlen:

	$y_{Cl'}$	$x_{H'}$	$x_{Cs'}$	$x_{K'}$	$x_{Na'}$	$x_{Li'}$
Hydratation. . .	4·0	1·0	4·7	5·4	8·4	14·0
l	65·5	315·0	68·0	64·5	43·4	33·3
$\frac{315}{l}$	4·8	1·0	4·6	4·9	7·3	9·5

IV. Versuche mit Chlorwasserstoff.

In ähnlicher Weise wie bei den angeführten Chloriden und Bromiden wurde von A. Wagner[3]) die *HCl*- und Wasserüberführung in den 0·1- und 1·0-norm. Lösungen von *HCl* bestimmt. Die Lösung von *HCl* wurde durch Absorption vom reinen gasförmigen *HCl* im Leitfähigkeitswasser bereitet. Die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen wurde nach der Neutralisation in schwach salpetersaurer Lösung gravimetrisch als *AgCl* bestimmt.

Durch diese Versuche ermittelte Wagner, dass bei der Elektrolyse von *HCl*-Lösungen sowohl der *HCl* als auch das Wasser von der Anode an die Kathode übergeführt wird. Die gewonnenen Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Bei Anwendung eines dreiteiligen Apparates konstatierte Wagner, dass ein Teil des von der Anode weggeführten *HCl* in der Mittelschicht zurückgehalten wird, so dass eine kleinere Menge desselben an die Kathode übergeht. Durch den Vergleich der Versuche mit und ohne Membranen konnte ebenfalls der Einfluss der Membranen auf die Überführung bestimmt werden. Bei 0·1-norm. Lösungen beträgt die Konzentrationsänderung von *HCl* an den Elektroden (auf 1 F umgerechnet) bei Versuchen

mit zwei Membranen 31·88 g,
mit einer Membrane 31·76 g,
ohne Membranen 30·65 g.

[1]) The Properties of Electrically Conducting Systems, New York, S. 201.
[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.

Tabelle 5[1]. $^1/_1$-norm. *HCl*.

Nummer des Versuches	1		5		7	8	9	10	13
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	
Voltmeterangabe in Gramm *Ag*	$0{\cdot}0749_8$		$0{\cdot}0752_3$		$0{\cdot}1624_2$	$0{\cdot}1538_0$	$0{\cdot}0781_2$	$0{\cdot}0770_2$	$0{\cdot}0768_2$
Die Anodenzunahme in Gramm	$0{\cdot}0248_5$		$0{\cdot}0249_8$		$0{\cdot}0536_2$	—	$0{\cdot}0256_8$	$0{\cdot}0258_0$	$0{\cdot}0252_2$
Die Kathodenabnahme in Gramm	$0{\cdot}0249_8$		$0{\cdot}0258_3$		$0{\cdot}0538_6$	$0{\cdot}0512_1$	$0{\cdot}0261_6$	$0{\cdot}0258_4$	$0{\cdot}0257_6$
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: vor dem Versuche	$52{\cdot}7289_5$	$51{\cdot}3145_2$	$53{\cdot}1753$	$50{\cdot}9168$	$40{\cdot}6649_8$	$40{\cdot}5345_9$	$40{\cdot}4011_0$	$40{\cdot}5548_0$	$27{\cdot}327$
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: nach dem Versuche	$52{\cdot}7035_3$	$51{\cdot}3421_1$	$53{\cdot}1471_8$	$50{\cdot}9457_7$	$40{\cdot}6071_6$	$40{\cdot}5930_4$	$40{\cdot}4317_7$	$40{\cdot}5284_3$	—
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): vor dem Versuche	$3{\cdot}7294$		$3{\cdot}7341$		$3{\cdot}7398$	$3{\cdot}7382_5$	$3{\cdot}7389$	$3{\cdot}7365$	$3{\cdot}5926$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): Anode	$3{\cdot}6940$		$3{\cdot}6941$		$3{\cdot}6261$	—	—	$3{\cdot}6860_7$	$3{\cdot}5180$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): Kathode	$3{\cdot}7721$		$3{\cdot}7786$		—	$3{\cdot}8435$	$3{\cdot}7960_5$	—	$3{\cdot}6758$
Das Gewicht des übergeführten *HCl* in Gramm	$0{\cdot}0196_3$	$0{\cdot}0229_4$	$0{\cdot}0223_4$	$0{\cdot}0237_4$	$0{\cdot}0483_0$	$0{\cdot}0448_9$	$0{\cdot}0242_2$	$0{\cdot}0215_1$	⟨$0{\cdot}0225$⟩
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm	$0{\cdot}0057_9$	$0{\cdot}0046_5$	$0{\cdot}0057_8$	$0{\cdot}0051_9$	$0{\cdot}0095_2$	$0{\cdot}0135_6$	$0{\cdot}0064_5$	$0{\cdot}0048_6$	—
$1-N$	$0{\cdot}774$	$0{\cdot}905$	$0{\cdot}878$	$0{\cdot}933$	$0{\cdot}879_6$	$0{\cdot}863$	$0{\cdot}917$	$0{\cdot}826$	—
$(N-1)$ Mittelwert	$0{\cdot}839$		$0{\cdot}906$		$0{\cdot}871$		$0{\cdot}872$		—
Ξ	$0{\cdot}46_2$	$0{\cdot}37_1$	$0{\cdot}46_0$	$0{\cdot}41_3$	$0{\cdot}35_1$	$0{\cdot}52_8$	$0{\cdot}48_7$	$0{\cdot}37_8$	—
Ξ Mittelwert	$0{\cdot}41_6$		$0{\cdot}43_6$		$0{\cdot}43_9$		$0{\cdot}43_3$		—
Temperatur	$19{\cdot}6$		$21{\cdot}0$		$21{\cdot}0$	$21{\cdot}7$	$21{\cdot}5$	$21{\cdot}5$	—
Dauer des Versuches in Minuten	120		120		240	240	120	120	—

[1]) Die Versuche 1 und 5 dieser Tabelle wurden mit einem dreiteiligen Apparate ausgeführt.

Tabelle 6[1]. $^1/_{10}$-norm. *HCl*.

	1		4		5	7	8	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode				
Voltmeterangabe in Gramm *Ag*	$0{\cdot}0749_8$		$0{\cdot}0752_3$		$0{\cdot}0752_3$	$0{\cdot}1624_2$	$0{\cdot}1538_0$	
Die Anodenzunahme in Gramm	$0{\cdot}0248_5$		$0{\cdot}0249_8$		$0{\cdot}0249_8$	$0{\cdot}0536_2$	—	
Die Kathodenabnahme in Gramm	$0{\cdot}0249_8$		$0{\cdot}0258_3$		$0{\cdot}0258_3$	$0{\cdot}0538_6$	$0{\cdot}0512_1$	
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: vor dem Versuche	$52{\cdot}7289_5$	$51{\cdot}3145_2$	$53{\cdot}1753$	$50{\cdot}9168$	$53{\cdot}1753$	$40{\cdot}6649_8$	$40{\cdot}5345_9$	
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: nach dem Versuche	$52{\cdot}7035_3$	$51{\cdot}3421_1$	$53{\cdot}1471_8$	$50{\cdot}9457_7$	$53{\cdot}1471_8$	$40{\cdot}6071_6$	$40{\cdot}5930_4$	
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): vor dem Versuche	$3{\cdot}7294$		$3{\cdot}7341$		$3{\cdot}7341$	$3{\cdot}7398$	$3{\cdot}7382_5$	
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): Anode	$3{\cdot}6940$		$3{\cdot}6941$		$3{\cdot}6941$	$3{\cdot}6261$	—	
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* auf 100 g Lösung): Kathode	$3{\cdot}7721$		$3{\cdot}7786$		$3{\cdot}7786$	—	$3{\cdot}8435$	
Das Gewicht des übergeführten *HCl* in Gramm	$0{\cdot}0196_3$	$0{\cdot}0229_4$	$0{\cdot}0223_4$	$0{\cdot}0237_4$	$0{\cdot}0223_4$	$0{\cdot}0483_0$	$0{\cdot}0448_9$	
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm	$0{\cdot}0057_9$	$0{\cdot}0046_5$	$0{\cdot}0057_8$	$0{\cdot}0051_9$	$0{\cdot}0057_8$	$0{\cdot}0095_2$	$0{\cdot}0135_6$	
$1-N$	$0{\cdot}774$	$0{\cdot}905$	$0{\cdot}878$	$0{\cdot}933$	$0{\cdot}878$	$0{\cdot}879_6$	$0{\cdot}863$	
$(N-1)$ Mittelwert	$0{\cdot}839$		$0{\cdot}906$		$0{\cdot}906$	$0{\cdot}871$		
Ξ	$0{\cdot}46_2$	$0{\cdot}37_1$	$0{\cdot}46_0$	$0{\cdot}41_3$	$0{\cdot}46_0$	$0{\cdot}35_1$	$0{\cdot}52_8$	
Ξ Mittelwert	$0{\cdot}41_6$		$0{\cdot}43_6$		$0{\cdot}43_6$	$0{\cdot}43_9$		
Temperatur	$19{\cdot}6$		$21{\cdot}0$		$21{\cdot}0$	$21{\cdot}0$	$21{\cdot}7$	
Dauer des Versuches in Minuten	120		120		120	240	240	

[1]) Die Versuche 1, 4 und 5 dieser Tabelle wurden mit einem dreiteiligen Apparate ausgeführt.

[1]) Die Versuche 1 und 5 dieser Tabelle wurden mit einem dreiteiligen Apparate ausgeführt.

Tabelle 6[1]). $^1/_{10}$-norm. *HCl*.

Nummer des Versuches	1		4	5	7	8	6
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	
Voltameterangabe in Gramm *Ag*	$0{\cdot}0782_6$		$0{\cdot}0392_6$	$0{\cdot}0392_2$	$0{\cdot}0784_3$	$0{\cdot}0771_1$	$0{\cdot}0810_8$
Die Anodenzunahme in Gramm	$0{\cdot}0260_4$		$0{\cdot}0129_8$	$0{\cdot}0131_1$	$0{\cdot}0259_7$	$0{\cdot}0256_3$	$0{\cdot}0267_1$
Die Kathodenabnahme in Gramm	$0{\cdot}0258_8$		$0{\cdot}0129_6$	$0{\cdot}0128_6$	$0{\cdot}0257_3$	$0{\cdot}0255_3$	$0{\cdot}0267_4$
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: vor dem Versuche	$26{\cdot}9860_1$	$27{\cdot}0028_4$	$27{\cdot}1156_6$	$26{\cdot}7306_3$	$26{\cdot}9867_4$	$26{\cdot}9829_3$	—
Das Gewicht der Elektrodenlösung in Gramm: nach dem Versuche	$26{\cdot}9523_4$	$27{\cdot}0327_0$	$27{\cdot}1307_2$	$26{\cdot}7140_8$	$26{\cdot}9536_9$	$27{\cdot}0123_7$	—
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* in 100 g Lösung): vor dem Versuche	$0{\cdot}3700_9$		$0{\cdot}3701_2$	$0{\cdot}3699_7$	$0{\cdot}3708_3$	$0{\cdot}3703_0$	$0{\cdot}3705_3$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* in 100 g Lösung): Anode	$0{\cdot}2844_0$		—	$0{\cdot}3269_8$	$0{\cdot}2857_3$	—	$0{\cdot}2870_7$
Konzentration der Elektrodenlösung (Gramm *HCl* in 100 g Lösung): Kathode	$0{\cdot}4548_8$		$0{\cdot}4126_5$	—	—	$0{\cdot}4551_3$	$0{\cdot}4562_4$
Das Gewicht des übergeführten *HCl* in Gramm	$0{\cdot}0232_1$	$0{\cdot}0230_5$	$0{\cdot}0116_0$	$0{\cdot}0115_5$	$0{\cdot}0230_6$	$0{\cdot}0230_2$	$\langle 0{\cdot}0230_6 \rangle$
Das Gewicht des übergeführten H_2O in Gramm	$0{\cdot}0104_6$	$0{\cdot}0068_2$	$0{\cdot}0034_4$	$0{\cdot}0050_0$	$0{\cdot}0099_9$	$0{\cdot}0064_2$	—
$1 - N$	$0{\cdot}876_9$	$0{\cdot}871_1$	$0{\cdot}874$	$0{\cdot}871$	$0{\cdot}869_7$	$0{\cdot}883$	—
$(1 - N)$ Mittelwert	$0{\cdot}874$		$0{\cdot}872_5$		$0{\cdot}876_4$		—
Ξ	$0{\cdot}80_0$	$0{\cdot}52_1$	$0{\cdot}52_5$	$0{\cdot}76_4$	$0{\cdot}76_3$	$0{\cdot}49_9$	—
Ξ Mittelwert	$0{\cdot}66_1$		$0{\cdot}64_4$		$0{\cdot}63_1$		—
Temperatur	21·6		21·8	23·0	22·1	22·3	21·0
Dauer des Versuches in Minuten	120		60	60	120	120	120

[1]) Der Versuch 1 dieser Tabelle wurde mit einem dreiteiligen Apparate ausggeführt.

Durch die Gegenwart von Membranen wird daher die an die Kathode übergeführte *HCl*-Menge (und folglich auch die wahre Überführungszahl des Kations) vergrössert. Bei normalen Lösungen fällt dieser störende Membraneneinfluss in die Beobachtungsfehler.

Die Hydratation des Wasserstoffions.

Nimmt man die Hydratation des *Cl*-Ions $y_{Cl'} = 4$ an und setzt ferner voraus, dass man auch in normalen Lösungen von *HCl* die Elektroosmose vernachlässigen kann, so lässt sich aus der Gleichung für die elektrolytische Wasserüberüberführung in diesen Lösungen

$$0{\cdot}43 = 0{\cdot}874 \cdot x_{H'} - 0{\cdot}126 \cdot y_{Cl'},$$

welche aus den Versuchen von Wagner[1]) folgt, die Hydratation des *H*-Ions $x_{H'} = 1{\cdot}06$ Moleküle H_2O berechnen.

Die von uns abgeleitete Hydratationszahl des *H*-Ions stimmt nicht mit derjenigen überein, welche von Bjerrum[2]) und Schreiner[3]) aus den Aktivitätsmessungen der Ionen bzw. der Salze gefunden wurde. Schreiner gibt folgende Werte an:

$x_{H'} = 10$ bis 11 Moleküle H_2O, $\quad y_{Cl'} = 2{\cdot}5$ Moleküle H_2O,

$x_{Li'} = 6{\cdot}5$ bis $7{\cdot}5$ Moleküle H_2O, $\quad y_{OH'} = 6{\cdot}5$ bis $7{\cdot}0$ Moleküle H_2O,

$y_{F'} =$ etwa $6{\cdot}5$ Moleküle H_2O.

Setzt man voraus, dass die Methode von Bjerrum und Schreiner richtige Resultate zu liefern vermag, so muss man allerdings in Erwägung ziehen, dass sie von der unserigen prinzipiell verschieden ist. Während unsere Methode von der elektrolytischen Wasserüberführung, also von einem kinetischen Prozess ausgeht, ist die Methode von Bjerrum und Schreiner eine statisch-thermodynamische. Man kann sich also vorstellen, dass in beiden Fällen verschiedene Hydratationen bestimmt werden. Betrachtet man die Hydratation vom Standpunkte der Theorie von Born[4]) und Lorenz[5]), so ist es möglich, dass die positive Ladung des *H*-Ions (des Wasserstoffkernes) nur teilweise die Ladung der negativen Teile der umgebenden Wasserdipole neutralisiert und bindet. Dadurch werden die Ladungen der positiven Teile der Wasserdipole teilweise frei, welche nun weitere Wassermoleküle zu einem Gebilde von ziemlich grosser Masse binden können. Es ist ein-

---

[1]) Loc. cit., S. 27.
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).
[3]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **121**, 321 (1922); **135**, 333 (1924).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401 (1920).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424 (1920).

leuchtend, dass sich diese grossen Komplexe mit einer kleineren Mittelgeschwindigkeit als andere freie Wassermoleküle oder Ionen bewegen werden. Man kann sich nun leicht vorstellen, dass diese grossen Komplexe bei langsamen Bewegungen, welche auf die kleine Entfernung der freien Weglängen geschehen, bestehen bleiben, dass sie aber durch Reibung an anderen Wassermolekülen bei Bewegungen zerfallen, welche der elektrische Strom hervorruft, und welche auf viel grössere Entfernungen stattfinden. Durch diese Vorstellung kann man die Möglichkeit zwei verschiedener Hydratationen begreifen.

Eine andere weniger wahrscheinliche Erklärung der Diskrepanz zwischen unseren Zahlen und derjenigen von Bjerrum und Schreiner ist die folgende: Die gefundenen Werte für die Grösse Ξ bezeugen, dass der Wassertransport auch in Normallösungen von *HCl* an die Kathode geschieht. Ferner konstatierte Wagner durch den Vergleich der Versuche mit und ohne Membran, dass in Gegenwart von einer Membran in den 0·1-norm. Lösungen von *HCl* fast ausschliesslich der Chlorwasserstoff an die Kathode befördert wird. Dass bei diesen Versuchen weder die untersuchte noch eine konzentriertere Lösung zur Kathode transportiert wird, beweisen die kleinen Werte der gesamten Wasserüberführung (bei zweistündigen Versuchen nur 0·007 g). Wollte man nämlich annehmen, dass die Anfangslösung unveränderter Zusammensetzung durch die Elektroosmose übergeführt wird, so würde dem experimentell ermittelten Zuwachse der übergeführten *HCl*-Menge von 0·0009 g, welcher durch die Membranwirkung verursacht ist, ein Zuwachs der übergeführten Wassermenge um 0·242 g entsprechen, der elektroosmotische Wassertransport müsste also etwa 34 mal grösser sein, als der ganze Wassertransport tatsächlich gefunden wurde. Eher liesse sich der zahlenmässige Verlauf der Versuche an 0·1-norm. Normallösungen von *HCl* mit der Ansicht in Übereinstimmung bringen, dass nur der *HCl*, aber kein Wasser durch die Elektroosmose übergeführt wird. Bei den Normallösungen fällt der Einfluss der Gegenwart von Membranen, sowohl was die übergeführte *HCl*-, als auch was die Wassermenge anlangt, in die Beobachtungsfehler.

Würde man den hohen Hydratationswert des *H*-Ions von Schreiner für richtig halten, so könnte man sich vorstellen, dass infolge der elektrolytischen Überführung sowohl *HCl* als auch Wasser, infolge der Elektroosmose aber nur *HCl* an die Kathode, das Wasser dagegen an die Anode transportiert werden. Der elektroosmotische Wassertransport an die Anode müsste allerdings entsprechend kleiner sein als der elektrolytische an die Kathode. Diese Vorstellung liesse sich mit den von

Remy gefundenen Tatsachen in Übereinstimmung bringen, wenn man annehmen würde, dass durch die Adsorption der Ionen sich die Pergamentpapierwand bei einer gewissen *HCl*-Konzentration umladen kann. Entspräche diese Auffassung der Wirklichkeit, so müsste aber doch ein grösserer Unterschied im Verhalten bei den Versuchen mit und ohne Membran bemerkbar sein, als wir ihn konstatierten. Daher halten wir diese zweite Erklärung für weniger wahrscheinlich.

Die Bestimmung der Ionenhydratation in 0·1-Normallösungen ist vorläufig unmöglich, da sich die elektrolytische Überführung von der elektroosmotischen nicht trennen und der Einfluss der Elektroosmose nicht eliminieren lässt. Zu diesem Behufe sollen weitere Untersuchungen angestellt werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Modifikation der Methode von Remy zur Bestimmung der Ionenhydratation beschrieben, die darin besteht, dass durch Wägen das Gesamtgewicht und durch Analyse die Zusammensetzung der Elektrodenlösungen vor und nach der Elektrolyse bestimmt werden, indem während des Stromdurchganges die durchgesandte Elektrizitätsmenge mittels eines Silbervoltameters gemessen wird. Ausserdem werden die Silberdrahtelektroden vor und nach dem Versuche gewogen, um den richtigen Gang der Elektrolyse kontrollieren zu können. Aus den bekannten Daten wird sowohl die durch 1 *F* Elektrizität an die Kathode übergeführte Elektrolytmenge und folglich auch die wahre Überführungszahl des Kations berechnet, als auch die elektrolytische Wasserüberführung (bezogen auf 1 *F*) bestimmt.

Zur Trennung der Elektrodenlösungen werden Pergamentpapiermembranen benutzt.

Ferner werden zwei bewährte Modifikationen des Apparates beschrieben, deren eine dreiteilig, die andere zweiteilig ist. Da bei Gegenwart von zwei Pergamentpapiermembranen die Mittelschicht ihre Zusammensetzung, hauptsächlich bei länger dauernden Versuchen, ändert, ist die zweiteilige Form mit nur einer Membran der dreiteiligen vorzuziehen.

Mittels des zweiteiligen Apparates wurde die wahre Überführungszahl $(1 - N)$ der Kationen und die elektrolytische Wasserüberführung an den Lösungen der Chloride von *K*, *Na* und *Li* bestimmt, welche bei vier verschiedenen Konzentrationen zu folgenden Zahlen führten:

	NaCl				*KCl*			
Normalität . .	1·02	0·51	0·20	0·10	1·03	0·45	0·20	0·10
$1-N$.	0·395	0·408	0·435	0·464	0·498	0·501	0·516	0·550
Ξ	0·90	1·60	3·51	6·84	0·47	0·97	2·42	4·50

	LiCl			
Normalität. . . .	1·02	0·51	0·20	0·10
$1-N$.	0·316	0·328	0·347	0·406
Ξ.	1·62	2·36	4·91	8·44

In den normalen Lösungen der analogen Alkalibromide wurden folgende Werte gefunden:

	NaBr	*KBr*	*LiBr*
$1-N$ . .	0·399	0·483	0·327
Ξ	1·58	0·89	2·10

Auf demselben Wege wurden auch für 1·0- und 0·1-normale Lösungen von *HCl* die nachstehenden Zahlen bestimmt:

Normalität	1·0	0·1
$1-N$.	0·874	0·873
Ξ	0·43	0·64

In den oben angeführten Zahlen ist der Einfluss der Elektroosmose enthalten, welcher sich auf keine Weise eliminieren liess. Dieser Einfluss wurde sowohl theoretisch als auch im Falle der Elektrolytüberführung experimentell untersucht. Derselbe wächst mit wachsender Verdünnung.

Da nach Remy die Elektroosmose in den normalen Lösungen der Alkalichloride und Bromide sich vernachlässigen lässt, kann man aus der gefundenen elektrolytischen Wasserüberführung folgende Zahlen für die absolute Ionenhydratation berechnen:

$x_{H^\cdot} = 1$ Molekül H_2O, $x_{Li^\cdot} = 13$ bis 14 Moleküle H_2O,
$x_{K^\cdot} = 5$ Moleküle H_2O, $y_{Cl'} = 4$ Moleküle H_2O,
$x_{Na^\cdot} = 8$ bis 9 Moleküle H_2O, $y_{Br'} = 3$ Moleküle H_2O.

Die gefundenen Ionenhydratationen werden mit den Ergebnissen der Arbeiten anderer Autoren verglichen und die Diskrepanz zwischen

dem hohen Werte der Wasserstoffionenhydratation, den Bjerrum und Schreiner aus den Ionenaktivitäten ableiteten, und dem gefundenen diskutiert. Vorausgesetzt, dass die Methode von Bjerrum und Schreiner zu richtigen Resultaten führt, kann man diese Diskrepanz dadurch erklären, dass es sich bei den oben beschriebenen Versuchen um eine dynamische Hydratation, welche niedrigere Werte besitzt, handeln kann, während Bjerrum und Schreiner eine statische Hydratation bestimmen. Noch eine zweite (weniger wahrscheinliche) Erklärung lässt sich finden, wenn man bedenkt, dass bei der Elektrolyse von *HCl*-Lösungen bei Gegenwart von Pergamentpapiermembranen *HCl* elektroosmotisch an die Kathode, das Wasser aber an die Anode, elektrolytisch dagegen beide an die Kathode übergeführt werden können.

Brünn, Physikalisch-chemisches Institut der böhmischen technischen Hochschule.

Grenzflächenaktivität (Adsorbierbarkeit) und Dielektrizitätskonstante.

I. Abhängigkeit der Grenzflächenaktivität und der Adsorption an verschiedenen Trennungsflächen von der Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante der beiden die Grenzfläche bildenden Phasen und des adsorbierten Stoffes.

Von

P. Rehbinder.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 27.)

1. Polaritätsunterschied zweier sich berührenden Phasen, ihre DK und die Grenzflächenenergie an ihrer Grenze.

Oft spricht man über die Abhängigkeit der Adsorption von der Natur des Adsorbens; da aber die Trennungsfläche, an welcher die Adsorption stattfindet, von zwei berührenden Phasen (zwei Lösungsmitteln), zwischen denen sich der adsorbierte Stoff verteilt, gebildet ist, so ist es richtiger, von einem Einfluss der Natur beider die Trennungsfläche bildenden Phasen auf das Adsorptionsvermögen zu sprechen.

Die Intensität der molekularen Wechselwirkungen (Intensität des inneren molekularen Feldes) in einer einkomponentigen reinen Flüssigkeit äussert sich wie bekannt in der Grösse ihrer Oberflächenspannung σ, wie auch ihrer Verdampfungswärme, Dielektrizitätskonstante (DK) und wird auch durch ihren Assoziationszustand, Neigung zur Solvatenbildung usw. charakterisiert. P. Walden, Wl. Kistiakovsky u. a. haben einige empirische Gesetzmässigkeiten zwischen diesen Grössen aufgestellt[1]). So können wir aus der Waldenschen Formel[2])

$$\frac{1}{D}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)\cdot\frac{1}{a^2}=K\sim 0{\cdot}16\,; \qquad (1)$$

(wo ε — die DK, $a^2=\frac{2\cdot\sigma}{D}\cdot 9{\cdot}81$ — die Kohäsion der Flüssigkeit ist),

[1]) Siehe P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen (Handb. d. anorg. physik. Chemie, herausgegeben von G. Bredig), Bd. 13, S. 40 u. ff. 1924.

[2]) P. Walden, loc. cit., S. 40.

eine Gleichung, welche σ mit DK (ε) verbindet, erhalten, nämlich:

$$\sigma = \frac{1}{K'}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right); \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{1+2K'\cdot\sigma}{1-K'\sigma}; \qquad (2$$

wo $K' \sim 0{\cdot}033$ ist.

Leider gelten diese Formeln nur für nichtassoziierte (nach Ramsay-Schields) „normale" Flüssigkeiten, d. h. nur für σ-Werte bis 30—33 und für ε-Werte bis 36.

Weiter wollen wir zeigen, dass die Grenzflächenenergie in reinem Zustande wie auch das Adsorptionsvermögen einer Trennungsfläche hauptsächlich gerade von der Verschiedenheit der Intensität des inneren molekularen Feldes [der Assoziationszustände][1]) der sie bildenden Phasen abhängt.

Die Neigung der Moleküle, sekundäre Valenzen (Restvalenzen) zu erzeugen, welche sich durch Bildung von Komplexen, Solvaten und anderen molekularen Verbindungen äusserst und die Intensität des molekularen Feldes bedingt, nennen wir Polarität. Wir können deshalb auch von der Polarität einer Phase reden. Ich glaube, dass die Einführung des Begriffes des Polaritätsunterschiedes (P.-U.) zweier die Trennungsfläche bildenden Phase zweckmässig ist. Der P.-U., d. h. die Differenz der Polarität beider Phasen bestimmt die Eigenschaften der Grenzflächenschicht (insbesondere die freie Grenzflächenenergie σ_{12}) wie auch die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem Inneren der Phasen und der Grenzschicht und kann angenähert durch den σ_{12}-Wert oder durch die DK-Differenz ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) ausgedrückt werden. Die Polarität eines Stoffes ist durch den polaren Anteil a ihrer Moleküle ab — durch die polare Gruppe wie $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ u. a. (Langmuir, Harkins) bestimmt. Die Polarität einer flüssigen Phase geht immer parallel mit ihrem DK- wie auch ihrem σ-Wert; jedoch ist die Veränderung dieser Grössen mit der molekularen Natur der Flüssigkeit ganz verschieden.

Je bedeutender die Rolle des polaren Anteils a der Moleküle ab ist, desto grösser sind σ und die DK der Phase; die Oberflächenspannung σ ist in weiten Grenzen von dem inaktiven Teil b der Moleküle fast unabhängig: In homologen Reihen z. B. ändert sich σ beim Übergang von einem Glied zum anderen fast gar nicht (sie nimmt etwas zu). Die DK dagegen ist durch den unpolaren Teil der Moleküle sehr stark beeinflusst und fällt in homologen Reihen immer bedeutend ab

[1]) Nur in formalem Sinne des Eötvös-Ramsay-Schieldsschen Koeffizienten; dazu vgl. G. Jung, Zeitschr. f. physik. Chemie **123**, 281 (1926).

(siehe Tabelle 1). Infolgedessen kann man für Flüssigkeiten mit verschiedenstem Assoziationsgrad keinen einfachen analytischen Zusammenhang zwischen σ und DK feststellen.

Tabelle 1[1]).

Stoff	Oberflächenspannung σ	DK
1. Homologe Reihe der n-Fettsäuren $C_nH_{2n+1}COOH$. $t = 20°$.		
$[HCOOH]$	[37·3]	[58·5]
CH_3COOH	23·5	6·5
C_2H_5COOH	26·2	3·2
C_3H_7COOH	26·3	3·0
C_4H_9COOH	—	2·7
2. Homologe Reihe der n-Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$. $t = 20°$.		
CH_3OH	23·0	31·2
C_2H_5OH	22·0	25·8
C_3H_7OH	23·3	22·2
C_4H_9OH	24·2	19·2
$C_5H_{11}OH$	—	16·0

2. Experimentelle Untersuchungen. Adsorbierbarkeit und DK beider Phasen und des Adsorptivs.

Um Trennungsflächen mit verschiedenem Polaritätsunterschiede experimentell zu untersuchen, haben wir zwei Versuchsreihen vorgenommen:

A. Wir haben in einem Phasenpaare:

X	B
(polare Phase)	(stets die gleiche unpolare Phase)

für X Phasen mit allmählich abnehmender Polarität (der Reihe nach Wasser, Glycerin, Äthylenglykol und Methyl[Äthyl]alkohol) genommen; als stets gleichbleibende unpolare Phase diente Benzol, Hexan oder Luft (siehe Tabelle 2).

B. In dem Phasenpaare:

H_2O	X
(polare Phase)	(weniger polare Phase)

[1]) Die DK-Werte sind, wie überall in dieser Arbeit, den Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen II, S. 1035 entnommen. — Einen anschaulichen Parallelismus zwischen DK, Oberflächenspannung σ und Polarität (siehe Tabelle 2) sieht man auch bei verflüssigten Gasen (siehe Landolt-Börnstein-Roth-Tabellen, S. 242, 1035).

haben wir für X der Reihe nach Phasen mit **zunehmender** Polarität genommen[1]: Aliphatische Kohlenwasserstoffe (Hexan, Petroläther), aromatischer Kohlenwasserstoff (Benzol), höhere Fettsäuren, Ester (Ölsäure, Olivenöl).

Die Ergebnisse zeigten, dass in beiden Fällen die Grenzflächenspannung σ_{12} wie auch die DK-Differenz $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ mit **abnehmendem** Polaritätsunterschiede stets abfällt[2] (vgl. Fig. 1).

Die gegenseitige Löslichkeit von zwei angrenzenden Phasen wächst immer mit der Abnahme ihres Polaritätsunterschieds (d. h. mit der Abnahme von σ_{12} und von $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) in dem Masse, wie sich beide Phasen dem Charakter ihrer molekularen Wechselwirkungen nacheinander immer mehr nähern. Wenn der P.-U. sehr klein wird, dann wird $\sigma_{12} = 0$, und die Flüssigkeiten werden völlig mischbar (gegenseitige Löslichkeit $= \infty$, siehe Tabelle 2)[3]. (Vgl. weiter unten S. 172.)

Führen wir jetzt in unser zweiphasiges System eine dritte Komponente (einen aktiven Stoff) ein, so sehen wir, dass im Falle beider vorgenommenen Versuchsreihen (siehe oben), der gelöste aktive Stoff um so stärker an der Trennungsfläche adsorbiert wird (seine Grenzflächenaktivität $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ wird um so grösser sein), je ausgeprägter der Polaritätsunterschied beider Phasen ist (d. h. je grösser $(\sigma_{12})_0$ und $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ in reinem Zustande sind)[4]. (Siehe Tabelle 2.)

---

[1] Die Beschreibung von Messungen wie auch einige Messungsergebnisse sind in meiner Arbeit in der Biochem. Zeitschr. (1927) angeführt.

[2] P. Rehbinder, Über Grenzflächenaktivität bzw. -energie an verschiedenen Grenzflächen. Biochem. Zeitschr. (1927).

[3] Vgl. dazu J. R. Pound, Journ. Chem. Soc. Lond. **123** bis **124**, 578, March 1923 über Löslichkeit und Polarität siehe auch: J. H. Hildebrand „Solubility" N. Y. 1924.

[4] Der Parallelismus zwischen $(\sigma_{12})_0$ und $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ ist auch durch folgende Daten verschiedener Autoren, hauptsächlich von Lórant für die Grenzflächenaktivität des Natriumoleats sehr gut gekennzeichnet: $\Delta\sigma$ (σ-Verminderung in erg/cm^2) von 2·95% *Na*-Oleatlösung bei $t \sim 20°$

	1. $H_2O \mid CCl_4$	2. $H_2O \mid CHCl_3$	3. $H_2O \mid C_6H_5NO_2$	4. $H_2O \mid (C_2H_5)_2O$
$(\sigma_{12})_0 =$ (bei $c = 0$)	42·8	27·7	24·1	10·0
$\Delta\sigma =$ (dem G-Wert proportional)	43·0	28·0	23·5	9·0

A. Frumkin hat die Aktivität verschiedener Stoffe an den Grenzflächen H_2O-Lösung | Hg und H_2O-Lösung | Luft untersucht [die Arbeit ist teilweise auf dem V. Mendelejeff-Kongress für Chemie (Moskau, September 1925) vorgetragen worden und erscheint demnächst im Druck].

Tabelle 2. Grenzflächenaktivität und Adsorption an Trennungsflächen mit verschiedenem Polaritätsunterschiede. ε_A, ε_B, ε_C die DK beider Phasen bzw. des Adsorptivs, σ-Grenzflächenspannung in erg/cm², $G = -\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ in $\frac{\text{erg/cm}^2}{\text{Mol/Liter}}$, Γ-Adsorption in Moleküle/cm². Gelöster aktiver Stoff: p — Kresol, DK $= \varepsilon_C = 10{\cdot}0$. $t = 20°$.

Polare Phase A	Grenze: polare Phase A | Luft				Grenze: pol. Phase A | Benzol		
	$\varepsilon_A - \varepsilon_B$	$(\sigma_{12})_0$	$G = -\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ Maximalwert (für $c \sim 0$)	Γ-Adsorption bei $c = 0{\cdot}02$ N	$\varepsilon_A - \varepsilon_B$	$(\sigma_{12})_0$	$G = -\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ Maximalwert für $c \sim 0$
HOH $\varepsilon_A = 81$ $\varepsilon_A - \varepsilon_C = \mathbf{71}$	80	72·8	760	$1{\cdot}9 \cdot 10^{14}$	78·7	32·1	7·1
HH H HH *C—C—C* *OH OH OH* $\varepsilon_A = 56{\cdot}2$ $\varepsilon_A - \varepsilon_C = \mathbf{46{\cdot}2}$	55·2	65·1	140	$0{\cdot}25 \cdot 10^{14}$	53·9	15·5	1·8
HH HH *C—C* *OH OH* $\varepsilon_A = 41{\cdot}2$ $\varepsilon_A - \varepsilon_C = \mathbf{31{\cdot}2}$	40·2	46·9	1·3	$0{\cdot}011 \cdot 10^{14}$	38·9	5·8	$\sim 0{\cdot}5$
H *H H* *C* *OH* $\varepsilon_A = 31{\cdot}2$ $\varepsilon_A - \varepsilon_C = \mathbf{21{\cdot}2}$	30·2	23·0	0·0	0	28·9	0	0

Als aktive gelöste Stoffe habe ich *p*-Kresol und einige Fettsäuren gewählt.

Der gelöste Stoff verteilt sich zwischen beiden Phasen 1 und 2, und seine Löslichkeit in diesen Phasen kann auch als Mass ihres P.-U. angesehen werden: Je grösser der P.-U. ist, desto grösser ist auch die Differenz der Löslichkeiten ($L_1 - L_2$).

Die erwähnten Betrachtungen lassen sich nur für flüssige Trennungsflächen bequem feststellen. Nur in diesen Fällen kann man, wie wir das auch gemacht haben, die σ_{12} bei verschiedenen Konzentrationen c eines zwischen beiden Phasen verteilten

aktiven Stoffes messen, und aus diesen Messungen die Grenzflächenaktivität wie auch die Adsorption Γ in Moleküle/cm² mit Hilfe der Gibbsschen thermodynamischen Gleichung berechnen. Für gewöhnliche feste Adsorbentien (poröse Körper, Pulver usw.) aber, wo die Adsorption direkt gemessen wird, kann sie nicht mehr als „rein thermodynamischer" Effekt im Sinne der Gibbsschen Gleichung angesehen werden: Ausser den häufig vorkommenden chemischen Wirkungen ist im Falle einer nicht glatten festen

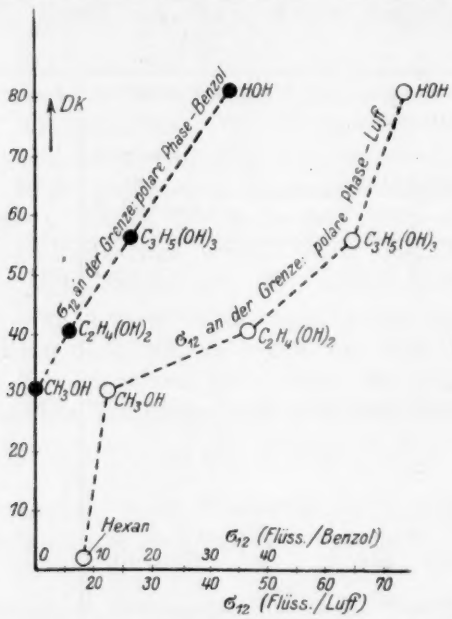


Fig. 1. Grenzflächenspannung und DK bei Flüssigkeiten verschiedener Polarität.

Grenzfläche (poröse, lockere Struktur) die Adsorption durch starke Flächenkrümmungen und durch die aufsaugende Wirkung der Kapillarporen beeinflusst (siehe Patricks Arbeiten über Kapillaradsorption in Journ. Phys. Chem. 1924—1926). Ausserdem kann man in diesen Fällen den Flächeninhalt mit keiner bestimmten Genauigkeit feststellen, und er ändert sich nicht nur von einem Versuche zum anderen, sondern oft im Laufe ein und desselben Versuchs.

3. Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante bei Adsorptionsvorgängen. Ausgleichungsregel. Adsorption von beiden Seiten der Trennungsfläche.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass immer die Komponente mit kleinster DK an der Oberfläche einer wässerigen Lösung adsorbiert wird. B. Iliin hat für diese meine Regel

[1]) P. Rehbinder, „Wasser als oberflächenaktiver Stoff", Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 103 bis 126 (1926).

folgende molekulare Interpretation vorgeschlagen[1]: Die Dipole mit kleinerem Momente werden schwächer ins Innere der Flüsigkeit gezogen, und demnach an die Oberfläche verdrängt.

Andererseits hat W. Tarassoff gezeigt[2], dass aus einer Gasphase stets die Gase (Dämpfe) mit grösster DK an festen Körpern adsorbiert werden. Dieses verschiedene Verhalten, welches zu einem scheinbaren Widerspruch führt, kann wie ich hier zeigen will, durch folgende allgemeine Regel erklärt werden:

Wenn wir zwei angrenzende Phasen A (1) und B (2) mit verschiedener Polarität haben (es sei Pol $A >$ Pol B und demnach $\varepsilon_A > \varepsilon_B$), so wird derjenige in das System geführte Stoff (c) von beiden Seiten an der Trennungsfläche adsorbiert werden, dessen Polarität einen Wert zwischen der Pol A und der Pol B besitzt; d. h. es muss sein:

$$\textbf{Pol } A > \textbf{Pol } C > \textbf{Pol } B \qquad (1)$$

und, demgemäss (in dem Masse, in dem die DK — die Polarität bestimmt):

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B. \qquad (2)$$

Aus der polaren Phase A (z. B. aus wässerigen Lösungen) wird die weniger polare Komponente (d. h. die mit kleinerer DK, $\varepsilon_C < \varepsilon_A$) an der Grenzfläche adsorbiert, d. h. aus dem Inneren nach der Grenzfläche hin verdrängt. Aus der unpolaren (oder weniger polaren) Phase (B) (Gase, Dämpfe oder Hexan, Benzol, Öle usw.) dagegen, wird die stärker polare Komponente (d. h. die mit grösserer DK, $\varepsilon_C > \varepsilon_B$) von der polaren Phase (A) in die Trennungsschicht angezogen; da aber an der gemeinsamen Grenzfläche 1, 2 dieselbe Komponente von beiden Seiten adsorbiert werden muss, so folgt notwendig die Bedingung (1) (bzw. 2) (siehe Fig. 2).

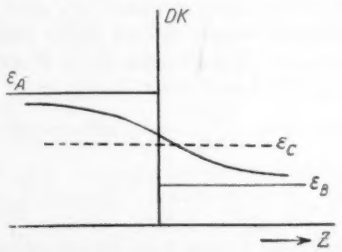


Fig. 1. Bildung einer Übergangsschicht der DK bei Adsorptionsvorgängen (Ausgleichungsregel).

Der aktive adsorbierte Stoff strebt den Polaritätsunterschied zweier angrenzenden Phasen (wie auch ihre DK) in der Trennungsschicht gewissermassen auszugleichen, d. h. eine Übergangsschicht mit allmählichem Übergang zwischen den Polaritäten (bzw. den DK) beider

[1] B. Iliin, Journ. f. angew. Physik (russ.) [II] **3/4**, 251 (1926). Diese Interpretation hat Professor B. Iliin zuerst in einem Gespräch mit mir gegeben.

[2] W. Tarassoff, Physik. Zeitschr. **25** (1924).

Phasen zu bilden[1]) (siehe Fig. 2). Deshalb können wir die Bedingungen (1 oder 2):

$$\text{Pol } A > \text{Pol } C > \text{Pol } B, \qquad \varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B \qquad (1, 2)$$

„Ausgleichungsregel" nennen[2]).

Im Falle einer Adsorption von Gasen (Dämpfen) an Kohle, Metallen, Flüssigkeiten usw. ist die Gasphase stets die weniger polare. Dann muss nach (1, 2) das Gas (oder Dampf) mit grösserer DK an der Grenzfläche adsorbiert werden, wie das wirklich der Fall ist.

Im Falle wässeriger Lösung eines Mineralsalzes ist Wasser die weniger polare Komponente und daher wird es selbst an der Grenze mit einer unpolaren Phase B (Luft, flüssiger Wasserstoff) adsorbiert[3]).

Die Verhältnisse ändern sich jedoch, wenn die DK der Phase B wächst und endlich grösser als ε_A wird; Metalle (Metallpulver) z. B. können „inaktive" Elektrolyten adsorbieren, was allem Anscheine nach experimentell bestätigt ist[4]).

---

[1]) Die Entstehung einer solchen Übergangsschicht scheint auch aus optischen Gründen vollkommen natürlich (Elliptische Polarisation des an einer flüssigen Grenzfläche reflektierten Lichts, u. a.) siehe z. B. R. W. Wood, Optique physique t. II, 29 (1914).

[2]) Diese Regel kann man auch durch energetische Betrachtungen beweisen. Die Ausgleichungsregel äussert sich auch darin, dass grenzflächenaktive Stoffe die kritische Mischungstemperatur Θ_{12} zweier sich teilweise gegenseitig auflösender Phasen 1, 2, d. h. die T, bei welcher $\sigma_{12} = 0$ und P.-U. $= 0$ wird, vermindern, und demnach die Polarität dieser Phasen ausgleichen. Ich habe die Verminderung der kritischen Temperatur für $\frac{H_2O}{C_6H_6}$ durch aktive Stoffe untersucht; die Resultate werden demnächst veröffentlicht werden.

[3]) P. Rehbinder, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 101 bis 123 (1926).

[4]) Als ein Beispiel, welches die Ausgleichungsregel gut illustriert, kann man die wässerige Lösung eines aktiven (flüchtigen) Stoffes C (Äther, Alkohol) betrachten. Der aktive Stoff wird an der Trennungsfläche H_2O-Lösung | Luft (Dampf) aus der Wasserphase wie auch aus der Gasphase adsorbiert. In der polaren (flüssigen) Phase A hat die aktive Komponente C die kleinste DK ($\varepsilon_C < \varepsilon_A$), in der weniger polaren Gasphase B aber, hat C die grösste DK ($\varepsilon_C > \varepsilon_B$) (sie ist die stärker polare Komponente der Gasphase). Als analoges Beispiel kann man auch die Grenzflächenaktivität von NH_3 und von einigen anderen Gasen an der Grenze H_2O | Luft ansehen. Es ist verständlich, dass die Ausgleichungsregel in der Form $\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B$ nur eine orientierende Bedeutung haben kann; in der Tat verstehen wir unter ε die DK reiner Komponenten in der Masse, da die DK-Werte in der Grenzflächenschicht, von der man eigentlich kaum sprechen kann, völlig unbekannt sind, und infolge der Orientierung der Moleküle usw. ganz andere Werte haben müssen, als in der Masse gleicher Zusammensetzung. Ungeachtet dessen, erklärt unsere Regel, wie wir bereits gesehen haben, die tatsächlich beobachteten Erscheinungen.

Wenn die Moleküle ab des gelösten aktiven Stoffes aus einer aktiven (a) und einer inaktiven (b) Gruppe bestehen, so wird a von der polaren Phase A angezogen[1]), die Gruppe b dagegen — von A nach B abgestossen[2]).

Je bedeutender der inaktive Teil des Moleküls (je kleiner ist ε_C) und je grösser der Polaritätsunterschied $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$ beider Phasen sind, desto schroffer werden die Moleküle ab an der Grenzfläche orientiert und desto mehr vermindern sie infolge ihrer Adsorption die potentielle Energie U_{12} des Systems. Es sei z — (siehe Fig. 3) die den Abstand eines aktiven Moleküls von der Trennungsfläche (1, 2) bestimmende Koordinate, so ist

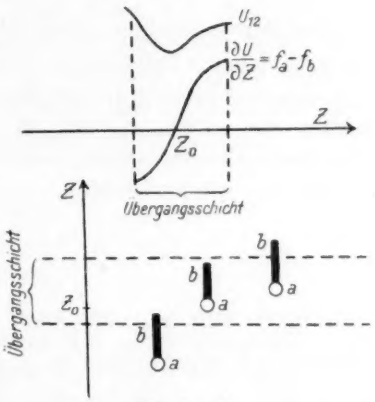


Fig. 3a, b.

$$-\frac{\partial U_{12}}{\partial z} = -\varphi = -(f_a - f_b); \quad (3)$$

— die auf ein aktives Molekül von der Seite der polaren Phase A wirkende Kraft; wir können diese Kraft in zwei entgegengerichtete Komponente zerlegen, in f_a — die den polaren Teil a des Moleküls anziehende, und in f_b — die den unpolaren Teil des Moleküls nach der Grenzfläche hin abstossende Kraft.

$$\partial W = -\partial U_{12} = -\varphi\, dz; \quad (4)$$

ist die gegen die Adsorptionskräfte auf der Strecke dz zu leistende Arbeit. Es ist aber leicht zu zeigen, dass $f_a - f_b = \varphi(z)$ eine Funktion von z ist, deren allgemeine Form Fig. 3a veranschaulicht. Bei kleinen z, d. h. wenn sich das Molekül ab im Inneren der polaren Phase A befindet, ist $\varphi = f_a - f_b < 0$. Mit Zunahme von z aber, nimmt $\varphi = f_a - f_b$ zu $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} > 0\right)$, geht dann bei $z = z_0$ durch Null (siehe Fig. 3a) und wird positiv $(f_a - f_b > 0)$.

Demnach geht $U_{12} = f(z)$ bei z_0 durch ein Minimum (siehe Fig. 2b) und wenn dieses erreicht ist, hört eine weitere Fortbewegung

[1]) Die „aktive" Gruppe a vermehrt die Löslichkeit des Stoffes in der polaren Phase A (z. B. in Wasser).

[2]) Vgl. G. Gouy, Ann. de Physique **7**, 129 (1917).

des aktiven Moleküls von A nach B (d. h. eine weitere z-Zunahme auf — der Prozess kann nur solange vor sich gehen, als

$$\delta U = \frac{\delta U}{\delta z} dz < 0 \text{ ist.}$$

4. Elektrostatisches Schema zur Illustrierung der Ausgleichungsregel. Über Grenzflächenaktivität und Verteilung.

Zur Begründung der Ausgleichungsregel kann man folgendes elektrostatische Schema betrachten: Stellen wir uns in der polaren Phase A ($\varepsilon_A > \varepsilon_B$) im Abstande z_1 von der Trennungsfläche A, B eine elektrische Ladung (ein „Ion") e_1 vor, so wird an der Grenzfläche A, B eine scheinbare Flächenladung induziert und das Ion e_1 wird von der Grenzfläche mit der Kraft[1]:

$$f_0 = A_1 \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{\varepsilon_A + \varepsilon_B} \cdot \frac{1}{\varepsilon_A} = \alpha_1 (\varepsilon_A - \varepsilon_B); \quad (5)$$

abgestossen; hier ist α_1 wie auch $A_1 = \frac{e_1^2}{4 z_1^2}$ immer > 0; da $\varepsilon_A > \varepsilon_B$ ist, so ist $f_0 > 0$ (wir nehmen die von der Grenzfläche abstossenden Kräfte als positive an, siehe Fig. 4). Denken wir uns jetzt die Grenzfläche mit der gleichen Flächenladung q geladen, und vergleichen wir die Kräfte, mit welchen die Trennungsfläche auf eine Ladung e_1 (f_0) bzw. auf eine kleine Sphäre aus dem Dielektrikum C mit DK $= \varepsilon_C$, welche sich in der Phase A befindet, wirkt (f_{AC}), so finden wir aus bekannten elektrostatischen Überlegungen, dass

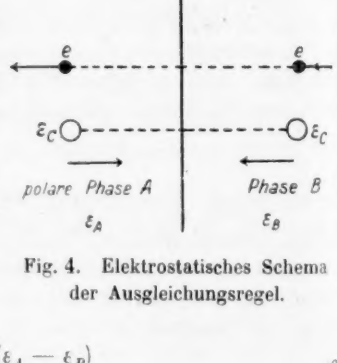


Fig. 4. Elektrostatisches Schema der Ausgleichungsregel.

$$f_{AC} = f_0 \cdot \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_A}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_A}$$

oder

$$f_{AC} = A_1 \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon_A)(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\varepsilon_A (\varepsilon_A + \varepsilon_B)(\varepsilon_C + 2\varepsilon_A)}; \quad (6)$$

$$f_{AC} = \alpha_1' (\varepsilon_C - \varepsilon_A)(\varepsilon_A - \varepsilon_B); \qquad \alpha_1' = \frac{\alpha_1}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_A} > 0 \quad (7)$$

ist. Bei denselben Bedingungen finden wir für die auf eine in der

[1] M. Abraham-Föppl, Theorie d. Elektrizität I, 114. Siehe auch über die Elektrostatische Theorie der Abstossung von Ionen an der Grenzfläche wässerige Lösung | Luft C. Wagner, Physik. Zeitschr. **25**, 474 bis 477 (1924).

Phase B sich befindende dielektrische Sphäre (mit DK $= \varepsilon_C$) wirkende Kraft, den Ausdruck:

$$f_{BC} = A_2 \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon_B)(\varepsilon_B - \varepsilon_A)}{\varepsilon_B(\varepsilon_A + \varepsilon_B)(\varepsilon_C + 2\varepsilon_B)}, \tag{8}$$

oder $$f_{BC} = \alpha_2' (\varepsilon_C - \varepsilon_B)(\varepsilon_B - \varepsilon_A); \qquad \left(\alpha_2' = \frac{\alpha_2}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_B} > 0\right). \tag{9}$$

Damit aber eine „Adsorption" von dielektrischen Sphären ε_C an der Trennungsfläche AB stattfände, muss diese von der Seite der Phase A, wie auch von der der Phase B vor sich gehen; von beiden Seiten müssen die auf die Sphären $C(\varepsilon_C)$ wirkenden Kräfte nach der Grenzfläche gerichtet sein (Fig. 4). Wir haben also folgende Bedingung für die Adsorption, d. h. für die Grenzflächenaktivität der Komponente ε_C an der Grenzfläche A, B:

$$f_{AC} < 0; \qquad f_{BC} < 0; \tag{10}$$

oder, da $\varepsilon_A > \varepsilon_B$, aus (7) und (9)

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B, \tag{2}$$

d. h., die Ausgleichungsregel.

Die Formeln (7) und (9) zeigen, dass die „Adsorptionskräfte" f_{AC} und f_{BC} den DK-Differenzen $(\varepsilon_A - \varepsilon_C)$ bzw. $(\varepsilon_C - \varepsilon_B)$ proportional sind[1]; demnach müssen sich auch die Grenzflächenaktivitäten von beiden Seiten der Trennungsfläche: $G_A = -\frac{\partial \sigma_{AB}}{\partial c_A}$ und $G_B = -\frac{\partial \sigma_{AB}}{\partial c_B}$ mit diesen DK-Differenzen parallel ändern. Dies bestätigen in der Tat unsere Messungen der Grenzflächenenergie bzw. -aktivität wässeriger Lösungen der Reihe nach von 1. Glyzerin, 2. Äthylenglykol und 3. Methylalkohol an den Grenzen H_2O-Lösung | Luft (Dampf) bzw. H_2O-Lösung | Benzol (siehe Tabelle 3).

Eine molekular-statistische Theorie der Adsorption an verschiedenen Grenzflächen ist von meinem Kollegen, Professor Wol. Sementschenko, ausgearbeitet worden[2]; diese Theorie zeigt in völligem Einklang mit unseren Überlegungen, dass als Mass der Polarität die verallgemeinerten elektrostatischen Momente der Moleküle anzusehen sind, was einen weiteren Beweis unserer Ausgleichungsregel gibt (da diese Momente sich den DK-Werten parallel ändern).

S. Wosnessensky hat in einer seiner Arbeiten[3] über Verteilungserscheinungen bemerkt, dass bei Verteilung eines Elektrolyts zwischen

[1] Die „Adsorptionskräfte" f_{AC}, f_{BC}, sind auch der Differenz $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$ proportional, was unsere experimentellen Ergebnisse bestätigen (Tab. 2, 3).

[2] Erscheint gleichzeitig im Druck.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie 1924 u. ff.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Grenzflächenaktivität (der Adsorbierbarkeit eines aktiven Stoffes in H_2O-Lösung von seiner Polarität (seiner DK $= \varepsilon_C$) — bei gegebener $\varepsilon_A - \varepsilon_B$; $t = 20°$. (Zahlenwerte in denselben Einheiten wie in Tabelle 2). $\Delta\sigma$ = Spannungsverminderung in erg/cm².)

Gelöster aktiver Stoff	Grenze H_2O-Lösung | Luft $\varepsilon_A - \varepsilon_B \sim 80$				Grenze H_2O-Lösung | Benzol $\varepsilon_A - \varepsilon_B \sim 79$		
	σ_{12} für reinen aktiven Stoff	$\Delta\sigma$ für $c =$ 1 Mol/Liter	G_1 (Maximalwert für $c \to 0$)	Γ-Adsorption bei $c =$ 0·125 M	σ_{12} für reinen aktiven Stoff	$\Delta\sigma$ für $c =$ 1 Mol/Liter	G_1 (Maximalwert für $c \to 0$)
Glyzerin $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_C = \mathbf{24{\cdot}8}$	65·1	0·5	0·5	$0{\cdot}015 \cdot 10^{14}$	15·5	2·0	2·0
Glykol $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_C = \mathbf{39{\cdot}8}$	46·9	3·0	4·3	$0{\cdot}14 \cdot 10^{14}$	5·8	7·0	12·8
Methylalkohol $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_C = \mathbf{49{\cdot}8}$	23·0	6·4	12·0	$0{\cdot}37 \cdot 10^{14}$	0	sehr bedeutend!	
n-Buttersäure $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_C = \mathbf{78}$ ($\varepsilon_C = 3{\cdot}0$)	26·3	43·0	225	$2{\cdot}25 \cdot 10^{14}$	—	—	110

Wasser und einer zweiten Phase (B) der Verteilungskoeffizient $K_{21} = \frac{C_2}{C_{H_2O}}$ mit der DK dieser zweiten Phase ε_B stets zunimmt. Mit Hilfe des erwähnten elektrostatischen Schemas[1]) kann man eine Darstellung von der Abhängigkeit der Verteilung eines Elektrolyts zwischen zwei Dielektrika von ihren DK erhalten.

Für zwei abstossende Kräfte, welche die Trennungsfläche A, B auf die Ionen e_1 und e_2, welche sich in den Phasen A bzw. B befinden, haben wir:

$$f_A = A_1 \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{\varepsilon_A(\varepsilon_A + \varepsilon_B)}; \qquad f_B = A_2 \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B(\varepsilon_A + \varepsilon_B)}; \qquad \left(A = \frac{e^2}{4\varkappa^2}\right).$$

Je grösser also ε_B (bei gegebener ε_A) ist, um so schwächer sind die Kräfte, welche die Ionen in der Richtung $\varepsilon_A \leftarrow \varepsilon_B$ stossen (Fig. 4). Mit Hilfe der Boltzmannschen Formel (bei Vergleichung der potentiellen Energie eines Ions auf beiden Seiten der Grenzfläche, erhalten

[1]) Siehe auch C. Wagner loc. cit.

wir folgenden Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und beiden DK ε_A und ε_B[1]: (a, a' — sind Konstanten)

$$\ln K_{21} = -a\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{\varepsilon_A \varepsilon_B} = a\left(\frac{1}{\varepsilon_A} - \frac{1}{\varepsilon_B}\right); \tag{11}$$

oder, wenn ε_A = const. ist:

$$\ln K_{21} = a' - \frac{a}{\varepsilon_B}. \tag{12}$$

Bei Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem Verteilungskoeffizienten eines aktiven Stoffes und seinen Grenzflächenaktivitäten $-\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_1}$, $-\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_2}$ an beiden Seiten der Trennungsfläche habe ich experimentell gefunden, dass bei wachsender Bedeutung des unpolaren Teils b im Molekül ab des verteilten aktiven Stoffes, d. h., z. B. bei einem Anstieg in homologen Reihen (für die Reihen $C_nH_{2n+1}OH$, $C_nH_{2n+1}COOH$), die Aktivität an der Seite der polaren Phase A (d. h. des Wassers), stets zunimmt, die $G_2 = -\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_2}$ an der Seite der unpolaren Phase (Hexan, Benzol, Öle) dagegen abnimmt[2]). Dieses entspricht völlig den Formeln (7), (9). In der Tat, nimmt bei wachsender Bedeutung des

[1]) Für die Löslichkeiten eines Elektrolyts in verschiedenen Lösungsmitteln, hat man die wohlbekannte Waldensche Formel: $\frac{L_A}{L_B} = \frac{\varepsilon_A^3}{\varepsilon_B^3}$; siehe P. Walden, loc. cit.

[2]) Die Verteilungskonzentrationen c_1 und c_2 ändern sich aber in entgegengesetztem Sinne, und der Verteilungskoeffizient $K_{12} = \frac{c_1}{c_2}$, welcher für die ersten Homologe immer sehr gross ist, nimmt bei Anstieg in der Reihe ab und strebt schnell zu 0. Für die Adsorption (Γ_{12}) der aktiven Komponente an der Trennungsfläche 1, 2 können wir schreiben (für verdünnte Lösungen, und wenn der verteilte Stoff sich in Form einfacher Moleküle in beiden Phasen befindet)

$$\Gamma_{12} = -\frac{c_1}{KT}\cdot\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_1} \quad \text{oder} \quad \Gamma_{12} = -\frac{c_2}{KT}\cdot\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_2},$$

wo $K = \frac{R}{N}$ die Boltzmannsche Konstante, c_1, c_2 die Verteilungskonzentrationen in den Phasen 1 bzw. 2 sind, und $\Gamma_{12} = \frac{\bar{n}_{12} - \bar{n}_1 - \bar{n}_2}{s}$ die völlige „beiderseitige" Adsorption in $\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$ an 1, 2, d. h. der Gesamtüberschuss des aktiven Stoffes pro Flächeneinheit ($s = 1$) ist. Die Aktivitäten $-\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_1}$ und $\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_2}$ von beiden Seiten haben gleiche Vorzeichen und sind, im Falle des einfachsten Verteilungssatzes $\frac{c_2}{c_1} = K_{21}$ durch folgende Gleichung verbunden: $c_1\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_1} = c_2\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c_2}$.

unpolaren Teils b des Moleküls ab, die DK $= \varepsilon_C$ des aktiven Stoffes sehr schnell ab, d. h. die Differenz $(\varepsilon_A - \varepsilon_C)$ und die ihr proportionale Kraft f_{AC} nehmen zu, die Differenz $(\varepsilon_C - \varepsilon_B)$ und die Kraft f_{BC} dagegen — stets ab.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es wird der Begriff des Polaritätsunterschiede (P.-U.) zweier angrenzenden Phasen eingeführt und gezeigt, dass der P.-U. durch die DK-Differenz beider Phasen $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$ oder durch die freie Grenzflächenenergie σ_{AB} an ihrer Trennungsfläche in reinem Zustande bestimmt werden kann.

2. Zur experimentellen Untersuchung der Grenzflächenaktivität (Adsorbierbarkeit) eines gegebenen aktiven Stoffes (*p*-Kresol, *n*-Buttersäure, *n*-Propylalkohol) an flüssigen Grenzflächen mit abnehmendem Polaritätsunterschiede, haben wir zwei Reihen von Phasenpaaren gewählt:

1. X (polare Phase) | unpolare Phase (Benzol, Luft),

wo X- der Reihe nach H_2O, $C_3H_5(OH)_3$, $C_2H_4(OH)_2$, CH_3OH, und

2. H_2O | Y;

wo Y- der Reihe nach Hexan (Petroläther), Benzol, Olivenöl (Ölsäure) war.

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Grenzflächenaktivität $\left(G = -\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial c}\right)$, (d. h. die Adsorbierbarkeit) eines gegebenen, zwischen zwei Phasen verteilten aktiven Stoffes mit Zunahme des P.-U. und demnach mit der $(\sigma_{12})_{c=0}$ in reinem Zustande, wie auch mit der DK-Differenz $(\varepsilon_A - \varepsilon_B)$ stets zunimmt: Mit Zunahme des Polaritätsunterschiedes zweier angrenzenden Phasen, wächst stets das Adsorptionsvermögen ihrer gemeinsamen Trennungsfläche für einen beliebigen aktiven Stoff.

3. Es ist eine Regel, die „Ausgleichungsregel" aufgestellt, welche zeigt, dass bei der „beiderseitigen" Adsorption der adsorbierte Stoff (C) die Polarität wie auch die DK beider angrenzenden Phasen (der polaren A und der unpolaren B) in der Trennungsschicht auszugleichen strebt. Diese Regel kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\text{Pol } A > \text{Pol } C > \text{Pol } B; \quad \text{oder: } \varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B$$

und erklärt die vorhandenen experimentellen Ergebnisse. Unter anderem erklärt diese Regel den scheinbaren Widerspruch zwischen der Gasadsorption (aus der Gasphase wird stets die Komponente mit

grösster DK adsorbiert) und der Adsorption aus wässerigen Lösungen an der Grenze H_2O | weniger polare Phase (Luft, Hexan, Benzol usw.); hier wird von der H_2O-Phase immer die weniger polare Komponente (mit kleinerer DK) adsorbiert.

4. Es ist experimentell gezeigt, dass je grösser die Differenz $(\varepsilon_A - \varepsilon_C)$ der DK der polaren Phase (ε_A) und der in ihr gelösten aktiven Komponente (ε_C) ist, desto grenzflächenaktiver die letztere ist; speziell ist das für wässerige Lösungen der Reihe nach von Glyzerin, Äthylenglykol und Methylalkohol gezeigt.

Herrn Professor Dr. P. Lasareff, Direktor des Instituts für Physik und Biophysik in Moskau in dem ich meine Arbeiten ausführe, spreche ich für sein stetiges Interesse auch an dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Herrn Professor Dr. A. Predwoditelew und Herrn K. A. Putiloff danke ich freundlichst für einige wertvolle Hinweise.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, Miusskaja Str. 3.
Dezember 1926 bis März 1927.

Über eine allgemeine Theorie der Absorptions- und Verteilungserscheinungen.

Von

W. Sementschenko.

(Eingegangen am 5. 7. 27.)

§ 1. Einleitung.

Obgleich sich gegenwärtig eine grosse Menge experimentellen Materials, welches auf Absorptions- und Verteilungserscheinungen Bezug hat, angesammelt hat, und wir eine Menge theoretischer Arbeiten, welche der Frage über die Absorptionserscheinungen gewidmet sind, haben, so gibt es bis jetzt keine allgemeine Theorie der Verteilungserscheinungen eines Stoffes zwischen verschiedenen Phasen, wie auch an der Grenze ihrer gegenseitigen Berührung. Es existiert ein ganz allgemeines thermodynamisches Prinzip, welches durch die wohlbekannte Gibbssche Gleichung

$$-\frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{c}{RT} = \Gamma(c, T) \qquad (1$$

ausgedrückt wird; hier ist $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ der Gradient der Oberflächenspannung im Verhältnis zur Konzentration, c des gelösten Stoffes im Lösungsinneren, Γ die Absorption, d. h. die Differenz der Konzentrationen in der Oberflächenschicht und im Lösungsinneren.

Die Gibbssche Gleichung, wie auch sämtliche thermodynamische Prinzipien, geben uns aber keine Vorstellung von den Molekulareigenschaften der Stoffe, welche die Oberflächenspannung erhöhen oder erniedrigen. In dieser Hinsicht ist der sogenannte e-Satz von Boltzmann, welcher eins der grundsätzlichen statistischen Prinzipien der Molekularphysik darstellt, viel allgemeiner. Dieser Satz ist durch die bekannte Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\psi_1 - \psi_2}{kT}}; \qquad (2$$

hier ist ψ_1 die potentielle Energie des Moleküls im Gebiete V_1, ψ_2 — die potentielle Energie des Moleküls im Gebiete V_2; n_1 und n_2 sind

Molekülzahlen in der Volumeinheit der Gebiete V_1 und V_2. Diese Form des e-Satzes setzt voraus, dass die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls in beiden Gebieten gleich ist. Was ψ_1 und ψ_2 betrifft, so hängen sie selbst vom Kraftfelde und von der Zahl der Moleküle ab, wodurch die Gesetzmässigkeit, welche durch den e-Satz ausgedrückt wird, viel komplizierter ist, als dieses auf den ersten Blick erscheint. Wir nehmen an, dass das Kraftfeld eines Moleküls durch seine elektrischen Eigenschaften bestimmt, und durch eine Grösse m, welche wir „verallgemeinerten elektrischen Moment" nennen wollen, charakterisiert ist. Diese Grösse wird durch die Gleichung $\overline{m} = \frac{\psi}{\varphi}$ bestimmt. In dieser Gleichung ist ψ die potentielle Energie eines Moleküls im Kraftfelde, welches das mittlere Potential $\overline{\varphi}$ hat. Der Wert des Moments hängt von der Orientierung des Moleküls in dem Kraftfelde ab und darum werden wir im weiteren mit Mittelwerten des Moments operieren. Der Wert des Moments nimmt, wie das die allgemeine Regel ist, bei Verminderung der Polarität und Vermehrung der Symmetrie des Moleküls rasch ab; hierbei nimmt auch der mittlere Potentialwert des Feldes dieser Moleküle ab[1]).

Die Dielektrizitätskonstante des Stoffes, oder richtiger die Differenz zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Einheit, kann der inneren Feldstärke annähernd proportional angenommen werden, und demnach kann man nach der Dielektrizitätskonstante des Stoffes eine Vorstellung von der Grösse des Moments erhalten.

Betrachten wir jetzt die verschiedenen Fälle im einzelnen.

§ 2. Gasabsorption.

Wenn wir das Potential des Molekularkraftfeldes an der Oberfläche eines festen Körpers mit φ_σ und das Potential innerhalb des Gasvoluums mit φ_g bezeichnen, so erhalten wir die Gleichung

$$n_1 \cdot \delta = \delta n_0 e^{-\frac{\varphi_\sigma - \varphi_g}{kT} m}. \qquad \text{(I)}$$

δ ist die Dicke der absorbierten Schicht; n_0 die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit des freien Gases und δn_1 die Anzahl der Gasmoleküle, welche von der Oberflächeneinheit des festen Körpers absorbiert wird. φ_σ und φ_g sind negativ und meist ist $\varphi_\sigma > \varphi_g$ und folglich $n_1 > n_0$. Diese Formel gibt im Vergleich mit den bekannten

[1]) Debye, Physik. Zeitschr. **21** (1920).

Formeln Euckens[1]), Iliins[2]) und andrer Forscher nichts Neues. Wenn wir mit Tarassow annehmen, dass bei einem isothermischen Prozesse die Absorptionsarbeit $(\varphi_\sigma - \varphi_g)m$ der Absorptionswärme gleich ist, so bestätigt die Gleichung (I) die Abhängigkeit der Absorptionswärme von der Dielektrizitätskonstante D, welche Tarassow gefunden hat[3]), weil wir dann für die Absorptionswärme Q eines Mols Gas

$$Q = N(\varphi_\sigma - \varphi_g)m \tag{I'}$$

erhalten. m ist aber nach unserer Voraussetzung der Differenz zwischen Dielektrizitätskonstante D und der Einheit proportional und folglich ist:

$$Q = f(D-1). \tag{I''}$$

Tarassow gibt in der zitierten Arbeit die Formel

$$Q = A\frac{D-1}{D}, \tag{4}$$

wo A eine Konstante ist.

Wenn wir den Lösungsprozess als Absorption des Gases durch die Flüssigkeitsoberfläche und die darauf folgende Diffusion des Gases in das Flüssigkeitsinnere betrachten, so können wir für die Oberfläche

$$n_\sigma = n_0 e^{-\frac{\varphi_\sigma - \varphi_g}{kT}m} \tag{II}$$

und für das Flüssigkeitsinnere, d. h. für die Lösung selbst

$$n_L = n_\sigma e^{-\frac{\varphi_L - \varphi_\sigma}{kT}m} \tag{II'}$$

schreiben; n_L ist die Zahl der Gasmoleküle in der Volumeinheit der Lösung. Die Gleichung

$$n_L = n_0 e^{-\frac{\varphi_L - \varphi_g}{kT}\cdot m} = n_0 K \tag{II''}$$

drückt bei Konstanten φ_i und φ_g das bekannte Gesetz Henris aus, da φ_L das Potential im Lösungsinneren, eine Funktion der Konzentration des gelösten Stoffes ist, so müssen Gase, deren Moleküle grosse Werte der Momente haben, von diesem Gesetze abweichen. Die Löslichkeit der Gase nimmt parallel den Werten der Momente, d. h. paralell der Differenz $D-1$ zu[4]). Diese Regel wird, wie Tabelle 1 zeigt, durch experimentelle Daten bestätigt.

---

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. **16**, 345 (1914).

[2]) Zeitschr. f. Physik **33**, 435 (1925).

[3]) Physik. Zeitschr. **25**, 369 (1924).

[4]) Zu einem gleichen Resultat ist auch Herr Dr. S. Gorbatschew in einer Arbeit, welche bald im Druck erscheinen wird, gelangt.

Tabelle 1.

Gas	$D-1$	Absorptionskoeffizient bei 0° für Wasser
He	0·000074	0·00967
H_2	0·000264	0·02153
O_2	0·000547	0·04989
N_2	0·000606	0·02312
CO	0·000690	0·03537
CH_4	0·000940	0·05563
C_2H_4	0·001380	0·22600

§ 3. Absorptionserscheinungen in Lösungen.

Zuerst betrachten wir eine Lösung, welche an Gas oder eigenen Dampf grenzt; hierbei sehen wir das Gas oder den Dampf als ideales Gas an. Wenn zwischen den Molekülen, aus welchen die Lösung besteht, keine Kräfte wirkten, so liesse sich die Konzentration c eines gelösten Stoffes durch folgende Formel ausdrücken:

$$c = \frac{n_1}{n_0 + n_1}; \tag{5}$$

n_0 und n_1 sind die Zahlen der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes in Volumeinheit. Für eine verdünnte Lösung kann man die Konzentration mit

$$c = \frac{n_1}{n_0} \tag{5'}$$

annehmen.

In Wirklichkeit sind aber zwischen den Molekülen Kräfte tätig, dank denen ein Feld, dessen Potential wir durch φ bezeichnen, entsteht. Daher wird die wirkliche Konzentration nach dem Boltzmannschen e-Satze

$$c' = \frac{n_1 e^{-\frac{\varphi m_1}{kT}}}{n_0 e^{-\frac{\varphi m_0}{kT}}} = \frac{n_1}{n_0} e^{-\frac{\varphi}{kT}(m_1 - m_0)} = c e^{-\frac{\varphi}{kT}(m_1 - m_0)} \tag{5''}$$

sein. Hier sind m_1 und m_0 die Momente der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels.

Wir bezeichnen das Volum des Raumes, in welchem das Potential gleich φ ist, durch V und nennen den Teil der Lösung, wo das Potential einen von φ unterschiedlichen Wert hat, Oberflächenschicht; durch δ bezeichnen wir seine Dicke und durch s seinen Flächeninhalt;

$s\delta$ ist das Volum dieser Oberflächenschicht. Die Gleichung (5″) zeigt, dass bei

$$\left.\begin{array}{ll} m_1 > m_0 & c' > c \\ m_1 = m_0 & c' = c \\ m_1 < m_0 & c' < c \end{array}\right\} \quad (5''')$$

Die Anzahl der Moleküle, welche gleich

$$V(c' - c) = Vc\left(1 - e^{\frac{-\varphi}{kT}(m_1 - m_0)}\right)$$

ist, geht bei $m_1 > m_0$ aus der Oberflächenschicht in das Lösungsinnere über; bei $m_1 < m_0$ aber aus dem Lösungsinneren in die Oberflächenschicht. Hierbei nehmen wir an, dass die Zahl sämtlicher Moleküle in der Oberflächenschicht konstant ist und dass sich nur die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes ändert, d. h.

$$n_0 + n_1 = N = \text{Const.} \quad (6)$$

Wenn wir durch σ die Oberflächenspannung, d. h. die Überführungsarbeit einer gewissen zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderlichen Anzahl Moleküle aus dem Inneren der Lösung an die Oberfläche, durch φ_L das Potential im Lösungsinneren und durch φ_σ das Potential in der Oberflächenschicht bezeichnen, so erhalten wir

$$\left.\begin{array}{l} \sigma = (\varphi_\sigma - \varphi_L)\,\delta\left\{\left[n_0 - \dfrac{n_1 V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right] m_0 \right. \\ \left. \quad + n_1\left[1 + \dfrac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right] m_1 \right\}. \end{array}\right\} \quad (III)$$

Für $n_0 e^{-\frac{\varphi_L}{kT} m_0}$ schreiben wir hier n_0 und vernachlässigen n_1 im Vergleich zu n_0, was für verdünnte Lösungen zulässig ist. Setzen wir in Gleichung (III) den Wert n_0 aus (6), so erhalten wir

$$\left.\begin{array}{l} \sigma = (\varphi_\sigma - \varphi_L)\,\delta\left\{N m_0 - n_1\left[1 + \dfrac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right] m_0 \right. \\ \left. \quad + n_1\left[1 + \dfrac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right] m_1 \right\} = N m_0 \delta(\varphi_\sigma - \varphi_L) \\ \quad + \delta(\varphi_\sigma - \varphi_L) n_1\left[1 + \dfrac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right](m_1 - m_0). \end{array}\right\} \quad (III')$$

Für verdünnte Lösungen ist aber $N_0 m_0 \delta(\varphi_\sigma - \varphi_L)$ der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels gleich und daraus erhalten wir schliesslich

$$\sigma = \sigma_0 + (\varphi_\sigma - \varphi_L)\,\delta n_1\left[1 + \frac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right](m_1 - m_0). \quad (III'')$$

Der Ausdruck, welcher in der runden Klammer steht, ist bei $m_1 > m_0$ positiv und bei $m_1 < m_0$ negativ. Der Ausdruck, welcher in der rechteckigen Klammer steht, gibt uns die Gesamtmenge der Moleküle des gelösten Stoffes, welche sich in der Oberflächenschicht befinden, und kann darum niemals negativ werden, obgleich er gleich Null werden kann. Darum ist

$$\left.\begin{array}{lll} \sigma - \sigma_0 > 0 & \text{bei} & m_1 > m_0 \\ \sigma - \sigma_0 = 0 & \text{„} & m_1 = m_0 \\ \sigma - \sigma_0 < 0 & \text{„} & m_1 < m_0 . \end{array}\right\} \qquad \text{(III''')}$$

Differenziert man die Gleichung (III'') nach n_1, so erhält man

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n_1} = (\varphi_\sigma - \varphi_L)\, \delta \left[1 + \frac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)\right](m_1 - m_0). \qquad \text{(IV)}$$

Diese Gleichung, welche auf Grund des Boltzmannschen Satzes erhalten ist, ist der Gibbsschen Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = -\frac{RT}{c}\, \Gamma(c, T) \qquad (1)$$

völlig analog.

In der Gleichung (IV) ist

$$\frac{\Gamma}{c} = \frac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right),$$

hierbei ist zu bemerken, dass bei

$$n_1 = \frac{N}{1 + \frac{V}{s\delta^2}\left(1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}\right)}$$

oder

$$n_1 = \frac{s\delta^2 n_0}{1 - e^{-\frac{\varphi_L}{kT}(m_1 - m_0)}}$$

die Oberflächenschicht aus Molekülen einer Gattung besteht und darum eine Sättigung der Oberflächenschicht eintritt und σ konstant wird. Dann ist

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n_1} = 0. \qquad \text{(IV')}$$

Beide Gleichungen ergeben, dass

$$\left.\begin{array}{lll} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \sim \frac{\partial \sigma}{\partial n_1} > 0 & \Gamma < 0 & \text{(Ionen),} \\ \frac{\partial \sigma}{\partial c} \sim \frac{\partial \sigma}{\partial n_1} < 0 & \Gamma > 0 & \text{(Oberflächenaktive Stoffe.)} \end{array}\right\} \qquad \text{(IV'')}$$

Die Differenz $\varphi_\sigma - \varphi_L$ oder richtiger $\varphi_L - \varphi_\sigma$, da nach unserer Annahme σ eine positive Grösse ist, wird bei $m_1 > m_0$ zu-, bei $m_1 < m_0$ aber parallel der Sättigung der Oberflächenschicht durch die Moleküle des gelösten Stoffes abnehmen.

Wenn wir annehmen würden, dass die Dielektrizitätskonstante des Stoffes dem Werte des Moments seiner Moleküle proportional ist, so erklärt die Formel (III″) die Tatsache, welche zuerst von P. Rehbinder vermerkt worden ist. P. Rehbinder hat darauf hingewiesen[1], dass die Stoffe, bei welchen die Dielektrizitätskonstante D_s kleiner als die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels D_L ist, oberflächenaktive Stoffe sind. Professor B. Iliin hat die Annahme ausgesprochen[2], dass man diese Erscheinung durch Hineinziehung der Moleküle des Lösungsmittels, welche grössere Momente haben, in das Innere der Lösung erklären kann.

Untersuchen wir jetzt einen komplizierteren Fall, wo eine Lösung mit einer anderen Lösung desselben Stoffes jedoch in einem anderen Lösungsmittel in gegenseitige Berührung kommt. Wir beginnen mit dem Fall einer Berührung zweier reiner Flüssigkeiten. Hierbei nehmen wir an, dass die Moleküle der ersten Flüssigkeit ein Moment m_0', die der zweiten Flüssigkeit ein Moment m_0'' haben und, dass $m_0' > m_0''$ ist. Dann ist die potentielle Energie der Moleküle der ersten Flüssigkeit, welche sich an der Oberflächengrenze befinden, kleiner als die der Moleküle im Flüssigkeitsinneren. Umgekehrt ist die potentielle Energie der Moleküle der zweiten Flüssigkeit an der Oberflächengrenze grösser, als die der Moleküle im Inneren. Demnach können wir auch für die Potentiale schreiben:

$$\varphi_1 > \varphi_\sigma > \varphi_2 , \tag{7}$$

hier ist φ_σ das Potential in der Oberflächengrenze und φ_1 und φ_2 die Potentiale im Inneren des ersten und zweiten Lösungsmittels.

Wenn wir eine gewisse Anzahl Moleküle eines Stoffes, welcher in beiden Lösungsmitteln lösbar ist, haben, so geht die Verteilung dieses Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln und der Oberflächengrenzschicht vor sich. Wenn $m_0' > m_1 > m_0''$, so werden die Moleküle des gelösten Stoffes aus dem Inneren der ersten Lösung in die Grenzschicht verdrängt, weil $m_0' \varphi_1 > m_1 \varphi_1$ (siehe Formel 5″ und 5‴).

Ausserdem ist $\varphi_\sigma m_1 > \varphi_2 m_1$; darum wird die zweite Lösung die Moleküle des gelösten Stoffes in die Grenzschicht abgeben. Da $\varphi_\sigma m_1 > \varphi_\sigma m_0''$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 103 (1926).

[2] Журнал прикладной физики. Том. II, стр. 251 (1925).

ist, so können in dieser Hinsicht die Moleküle des zweiten Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes nicht konkurrieren. Darum wird die Konzentration des gelösten Stoffes in der Grenzschicht grösser als in der ersten und zweiten Lösung sein. Die Verdrängung der Moleküle des ersten Lösungsmittels, bei welchem $m_0' > m_1$ ist, durch die Moleküle des gelösten Stoffes, verkleinert das Potential selbst wie auch die Oberflächenspannung in der Grenzschicht. Folglich vermindern die gelösten Stoffe, deren D_s einen zwischen den Werten D_{L_1} und D_{L_2} der Lösungsmittel liegenden Wert haben, die Oberflächenspannung an der Grenze dieser Lösungsmittel. Mein Kollege Dozent P. Rehbinder ist auf Grund seiner Vorstellungen über den Polaritätsunterschied und auf Grund formal elektrostatischer Überlegungen zu demselben Resultate gelangt und hat die Regel $D_{L_1} > D_s > D_{L_2}$ Ausgleichungsregel genannt[1]).

Bei $m_1 > m_0' > m_0''$ und bei $m_0' > m_0'' > m_1$ werden aus demselben Grunde die Moleküle des ersten oder zweiten Lösungsmittels in der Grenzschicht angesammelt.

Wenn wir durch n_σ die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes in der Volumeinheit der Grenzschicht bezeichnen, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} n_1 e^{-\frac{\varphi_\sigma - \varphi_1}{kT} m_1} &= n_\sigma = n_2 e^{-\frac{\varphi_\sigma - \varphi_2}{kT} m_1} \\ \text{oder} \qquad \frac{n_1}{n_2} &= e^{-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT} m_1} = K, \end{aligned}\right\} \qquad (V)$$

d. h. das Verteilungsgesetz von Nernst. φ_1 und φ_2 hängen von der Konzentration des gelösten Stoffes ab, besonders bei Molekülen, welche grosse Momente haben; daher ist a priori klar, dass K, unabhängig von den Erscheinungen der Dissoziation, Assoziation usw., keine Konsante sondern eine Funktion der Konzentration ist. Bei Ionenlösungen führt die Theorie der Aktivität, welche von G. Lewis und N. Bjerrum vom thermodynamischen und Debye und Hückel vom molekularstatistischen Standpunkte aus entwickelt worden ist, zu denselben Ergebnissen. Nehmen wir an, dass φ_1 und φ_2 dem Werte der Momente der Lösungsmittel m_1 und m_2 proportional, und dass diese Momente wiederum den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel proportional sind, so gelangen wir zu dem Ergebnisse, dass die Verteilungskonstante K eines Stoffes bei Differenzzunahme der D dieser Lösungs-

[1]) Diese Arbeit erscheint gleichzeitig in dieser Zeitschrift.

mittel selbst, wenigstens für die Elektrolyten, zunimmt. Die Verteilung der Stoffe, bei denen

$$m_0' > m_0'' > \ldots > m_1 > \ldots > m_0^{n-1} > m_0^n$$

ist, findet nach komplizierteren Gesetzen statt. In diesem Falle häuft sich in dem Lösungsmittel, dessen Moleküle Momente haben, deren Werte zu denen des Moments des gelösten Stoffes zunächst liegen, eine maximale Menge des gelösten Stoffes an. Wenn das Moment der Moleküle des gelösten Stoffes kleiner als die Momente der Moleküle aller Lösungsmittel ist (d. h. $m_0' > m_0'' > \ldots > m_0^n > m_1$), so häuft sich die grösste Menge des Stoffes in dem Lösungsmittel, dessen Moleküle die kleinsten Momente haben, an. Hier haben wir dieselben Verhältnisse, wie bei einer Gasverteilung in der Erdatmosphäre nach der wohlbekannten barometrischen Formel, welche einen speziellen Fall der Boltzmannschen Formel darstellt. Bei uns jedoch spielt die Rolle der Masse der Moleküle unser verallgemeinertes Moment und das Potential des Molekularfeldes — die Rolle des Potentials des Schwerfeldes. Wenn wir in die Atmosphäre eine Gasmenge z. B. *CO* emittierten, so würde die grösste Menge dieses Gases in diejenige Atmosphärenschicht eindringen, in der sich Stickstoff, dessen Molekulargewicht dem Molekulargewicht *CO* gleich ist, befindet. Von diesem Standpunkte aus ist „die Oberflächenspannung" der Atmosphäre auch erniedrigt, da sich die Wasserstoffmoleküle, welche die kleinsten Massen haben, in der äussersten und höchsten Atmosphärenschicht befinden, ähnlich wie in den Lösungen die Stoffe, deren Moleküle die kleinsten Momente haben, in die Oberflächenschicht verdrängt werden.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund des Boltzmannschen *e*-Satzes sind Formeln für die Adsorption und Löslichkeit der Gase erhalten worden. Diese Formeln zeigen, dass die Absorbierbarkeit, Absorptionswärme und Löslichkeit der Gase parallel dem Werte des Moments der Moleküle, d. h. parallel der Differenz zwischen der Dielektrizitätskonstante des Gases und der Einheit zunehmen.

2. Auf Grund eben dieses Satzes kann man zeigen, dass die Konzentration des gelösten Stoffes, dessen Moleküle grössere Momente als die Moleküle des Lösungsmittels besitzen, in der Oberflächenschicht kleiner als im Lösungsinnern ist. Für Stoffe, deren Moleküle kleinere Momente als die des Lösungsmittels haben, ist die Konzentration in

der Oberflächenschicht grösser als im Lösungsinnern. Es ist eine Formel (III″) erhalten worden, welche zeigt, dass die Oberflächenspannung im ersten Fall zu-, im zweiten abnehmen muss. Diese Formel gibt nach Differenzierung die Gleichung (IV), welche der wohlbekannten Gibbsschen Gleichung analog ist. Die Gleichung (III″) erklärt auch die Verdrängungserscheinung der Stoffe, deren Dielektrizitätskonstanten kleiner als die D des Lösungsmittels sind, worauf zuerst von Rehbinder hingewiesen worden ist.

3. Es ist gezeigt worden, dass, wenn der Wert des Moments m_1 des gelösten Stoffes zwischen den Werten der Momente der Lösungsmittel liegt, d. h. wenn

$$m_0' > m_1 > m_0''$$

ist, sich der gelöste Stoff in der Grenzschicht zwischen beiden Lösungen anreichert. Für sich berührende Lösungen ein und desselben Stoffes in nicht mischbarem Lösungsmittel, führt der e-Satz zum Verteilungsgesetz von Berthold Nernst. Die Verteilungskonstante muss parallel der Differenz der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel zunehmen; sie hängt von der Konzentration des gelösten Stoffes ab. Die Verteilung des Stoffes, dessen Moment m_1 grösser als die Momente der Moleküle der Lösungsmittel ist, geht derart vor sich, dass seine Konzentration im Lösungsmittel mit grösstem m die grösste ist. Bei Stoffen mit

$$m_0' > m_0'' > \ldots > m_1 > \ldots > m_0^{n-1} > m_0^n$$

haben wir die grösste Konzentration in dem Lösungsmittel, dessen m_0^i dem Werte m_1 am nächsten ist, bei

$$m_0' > m_0'' > \ldots > m_0^n > m_1$$

haben wir die grösste Konzentration im Lösungsmittel mit kleinsten Momenten.

Moskau, Institut für Physik bei der I. Universität.
Frühling 1927.

Über die Neutralsalzwirkung bei der durch Eisenionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxydlösungen.

Von

A. v. Kiss und Elisabeth Lederer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 27.)

1. Einleitung.

E. Bertalan[1]) hat die durch Eisenionen katalysierte Zersetzung der sauren H_2O_2-Lösungen untersucht und gefunden, dass die Reaktion monomolekular vor sich geht. Er versuchte die katalytische Wirkung der Eisenionen mit dem Valenzwechsel der Ferro-Ferriionen in Zusammenhang zu bringen. E. Spitalsky und N. Petin[2]) bezweifeln in einer später erschienenen Arbeit die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus, können aber keine zuverlässigere Erklärung der Katalyse geben.

Wenn der von Bertalan angenommene Mechanismus richtig ist, so ist sie eine Ionenreaktion. Da wir mit Untersuchungen der Ionenreaktionen beschäftigt waren, so haben wir auch diese Reaktion, die Neutralsalzwirkung betreffend, studiert, und von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in dem folgenden kurz berichten.

2. Der experimentelle Teil.

Was die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betrifft, verweisen wir auf eine frühere Arbeit[3]).

Indem die Zersetzung der sauren H_2O_2-Lösungen in Gegenwart von Eisenionen monomolekular vor sich geht, haben wir unsere Versuche nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k'(a - x)$ berechnet. Hier bezeichnet a die Anfangskonzentration der H_2O_2-Lösung, x die bis zur Zeit t um-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 328 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 161 (1924).

[3]) Irene Holländer, Dissertation, Szeged (Ungarn) 1926; A. v. Kiss und E. Lederer, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **46**, 453 (1927).

gewandelte Stoffmenge. Zwischen t_1 und t_2 integriert bekommt man

$$k' = \frac{2{\cdot}3026}{t_1 - t_2} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}. \qquad (1)$$

Da die so berechneten Konstanten bei einigen mit Neutralsalzen gemachten Versuchen einen Gang zeigten, so haben wir, um vergleichbare Mittelwerte zu bekommen, die Versuche auch nach dem Verfahren von G. Schmid[1]) berechnet.

3. Über den Mechanismus der Reaktion.

Wenn der Gedankengang von Bertalan richtig ist, so könnte man den Mechanismus der Reaktion folgendermassen schematisieren:

$$H_2O_2 + 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O, \quad \text{unendlich rasch,} \qquad (1)$$

$$HO_2' + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + O_2, \quad \text{messbar,} \qquad (2)$$

$$H^{\cdot} + O_2H' = H_2O_2, \quad \text{unendlich rasch.} \qquad (3)$$

Die stöchiometrisch-quadrimolekulare Reaktion (Reaktion 2) wird wegen des monomolekularen Ablaufes in mehreren Teilreaktionen vor sich gehen. Wenn die Geschwindigkeit der Umwandlung die Reaktion $HO_2' + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fe \cdot HO_2^{\cdot\cdot}$ bestimmt, dann ist sie eine Ionenreaktion, deren Geschwindigkeit nach Brönsted[2]) mit der Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = h c_{HO_2'} c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} \frac{f_1 f_3}{f_2}$$

gegeben werden kann. Die Reaktionen 1 und 3, die bis zum Gleichgewichte ablaufen, regeln die Konzentration der Reaktionskomponenten der HO_2'- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen.

In diesem Falle gehört die Reaktion nach der Brönstedschen Theorie zu dem Reaktionstypus mit negativem Salzeffekt. So sollte man bei grösserer Konzentration der Reaktionskomponenten kleinere Werte für die Geschwindigkeitskonstante bekommen, was mit den Versuchsdaten im Widerspruche steht. Weiterhin sollen die Neutralsalze eine starke reaktionshemmende Wirkung ausüben. Wie schon früher gezeigt wurde[3]), sind die Konstanten in Gegenwart von verschiedenen Neutralsalzen in verschiedener Konzentration (Tabelle 1) nur etwas kleiner als ohne Neutralsalzzusatz. Diese schwache Neutralsalzwirkung lässt vermuten, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion keine Ionenreaktion ist. So sind wir genötigt, die sonst plausible Annahme von Bertalan fallen zu lassen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 8 (1926).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1926).
[3]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **46**, 453 (1927).

Tabelle 1. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	$MgSO_4$ norm.	k'
1	—	0.0203
18	0.01	0.0194
19	0.05	0.0181
20	0.10	0.0171
21	0.50	0.0184
22	1.0	0.0189
23	2.0	0.0202
24	3.0	0.0202
25	4.0	0.0205

V. L. Bohnson und A. C. Robertson[1]) haben aus ihren Messungen der Absorptionsspektra, A. K. Goard und E. K. Rideal[2]) aus ihren potentiometrischen Messungen der mit Eisensalzen gemischten sauren H_2O_2-Lösungen gefolgert, dass das Zwischenprodukt der Katalyse H_2FeO_4 ist. Zu dieser Annahme neigen sich Spitalsky und Petin[3]) in ihrer erwähnten Arbeit. Soweit wir die Fachliteratur kennen, wird diese Annahme durch kein besonderes experimentelles Beweismaterial unterstützt. Die erwähnten Forscher sind nur geneigt, H_2FeO_4 als Zwischenprodukt der Katalyse anzunehmen, indem dieser Stoff während der Reaktion sich intermediär bildet. Bei keiner Reaktion besteht aber ein solcher Zusammenhang, dass intermediär gebildete Stoffe auch als Katalysatoren wirken brauchen. Auch auf Grund dieser Annahme haben wir die Berechnungen durchgeführt, aber keine befriedigende Resultate bekommen.

In der erwähnten Arbeit[4]) haben wir versucht, der Reaktion denselben Mechanismus zuzuschreiben, welcher bei der Kupferionenkatalyse experimentell bestätigt wurde:

$$2Fe''' + H_2O_2 = 2H^{\cdot} + 2Fe'' + O_2. \tag{4}$$

$$2Fe'' + H_2O_2 = 2OH' + 2Fe'''. \tag{5}$$

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O. \tag{6}$$

Wenn die Reaktion (5) in den folgenden Teilreaktionen

$$Fe'' + H_2O_2 = Fe \cdot H_2O_2'', \tag{5a}$$

$$Fe \cdot H_2O_2'' + Fe'' = 2Fe''' + 2OH' \tag{5b}$$

vor sich geht und die Geschwindigkeit der Bruttoumwandlung durch die Reaktion (5a) bestimmt wird, so besteht die Gleichung:

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2493 (1923).
[2]) Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 148.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 161 (1924).
[4]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **46**, 453 (1927).

$$-\frac{dc}{dt} = kc_{H_2O_2}c_{Fe^{\cdot\cdot}}.$$

Die Reaktion (4), welche unter den gegebenen Versuchsbedingungen stark nach links verschoben ist, gibt die Katalysatorkonzentration $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ an.

Diese Erklärungsweise konnte aber experimentell einwandfrei nicht bewiesen werden. Man bekommt nämlich monomolekular mit der Gleichung (1) gerechnet ziemlich gute Konstanten. Dies bedeutet, wenn unsere Annahme richtig ist, dass die Katalysatorkonzentration $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ während der Reaktion praktisch konstant bleibt. Stärker wird sich die Katalysatorkonzentration am Ende der Reaktion ändern. Hier müssten also die monomolekular berechneten Konstanten einen Gang zeigen. Da aber am Ende der Reaktion die verschiedenen Versuchsfehler stark störend einwirken, so ist es ziemlich schwer, die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus experimentell zu beweisen.

So können wir der katalysierten Reaktion keinen plausiblen, durch die Versuchsdaten bestätigten Mechanismus zuschreiben. Dieser Umstand hindert aber nicht die erfolgreiche Untersuchung der Neutralsalzwirkung.

4. Über die Neutralsalzwirkung.

a) Allgemeine Anmerkungen.

Wenn man als experimentell bewiesen annimmt, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion keine Ionenreaktion ist, dann folgt, dass wir mit einer Reaktion zu tun haben, die gleichzeitig durch zwei Ionen, durch die *H*- und *Fe*-Ionen, katalysiert wird. Die *H*-Ionen verlangsamen, die *Fe*-Ionen beschleunigen die Zersetzung der H_2O_2-Lösung. Wenn der feinere Mechanismus der Reaktion auch nicht bekannt ist, so eignet sie sich doch dazu, um die Aktivitätsänderung der *H*- bzw. *Fe*-Ionen in Gegenwart von Neutralsalzen studieren zu können.

Um vergleichbare Resultate zu bekommen, wurde immer mit derselben Katalysatorlösung gearbeitet. Da die Versuche eine ziemlich lange Zeit in Anspruch genommen haben, so haben wir von Zeit zu Zeit mit Kontrollversuchen uns davon überzeugt, dass die Katalysatorlösung sich nicht geändert hatte (Tabelle 2). Weiterhin haben wir durch Kontrollversuche, die der Kürze wegen hier nicht wiedergegeben werden, festgestellt, dass die Versuchsdaten sehr gut reproduzierbar sind.

Es wurden auf ihre Wirkungen die folgenden Neutralsalze untersucht:

Tabelle 2. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	k'
1	0.0203
2	0.0204
3	0.0203
4	0.0207
5	0.0207

Von den Sulfalten: $CdSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Li_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $ZnSO_4$.

Von den Chloriden: KCl, $MgCl_2$.

Von den Nitraten: KNO_3.

Es hat sich bei der Neutralsalzwirkung ein sehr verwickeltes Bild gezeigt. Die Neutralsalze ändern nicht nur die Geschwindigkeit, sondern in gewissen Fällen auch die Ordnung der Reaktion. Um die Versuchsresultate besser überblicken zu können, behandeln wir die Neutralsalzwirkung bei den Sulfaten, Chloriden und Nitraten gesondert.

b) Die Neutralsalzwirkung bei den Sulfaten.

Um eine tiefere Einsicht in die Neutralsalzwirkung bei den Sulfaten zu bekommen, haben wir mit K_2SO_4 und $MgSO_4$ bei verschiedener Salzkonzentration Versuche ausgeführt. (Bei K_2SO_4 in 0.0[illegible] bis 1.0 norm., bei $MgSO_4$ in 0.01 bis 1.0 norm. Salzlösungen.

Alle beide Salze zeigen bis zur 1 norm. Konzentration eine schwache negative Salzwirkung (Tabellen 1 und 3). Bei $MgSO_4$ in

Tabelle 3. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	K_2SO_4 norm.	k'
12	—	0.0207
13	0.01	0.0181
14	0.05	0.0159
15	0.1	0.0158
16	0.5	0.0171
17	1.0	0.0174

konzentrierteren Lösungen (in 2 bis 4 norm. Lösung) findet man eine schwache beschleunigende Wirkung (Tabelle 1). Überall bekommt man, nach dem monomolekularen Typus gerechnet gute Konstanten. Die erwähnten Sulfate ändern sogar, in grösserer Konzentration zugesetzt, nicht den Mechanismus der Reaktion. Die negative Salzwirkung hat bei etwa 0.1 norm. Konzentration ein Minimum. Dies liegt bei K_2SO_4 tiefer als bei $MgSO_4$.

Wenn bei derselben Katalysatorkonzentration die zugesetzte Säuremenge verdoppelt wird, bekommt man, monomolekular gerechnet (Tabelle 4), um etwa 10% ansteigende Konstanten. Dies bleibt auch in Gegenwart von K_2SO_4 bestehen. Die Salzwirkung ist auch hier negativ, der Grössenordnung nach dieselbe, und hat in etwa 0·1 norm. Lösung ein, wenn auch schwächeres Minimum (Tabelle 5).

Tabelle 4. $c_{FeSO_4} = 0{\cdot}00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}01384$ mol.

t Min.	H_2O_2 norm.	k'
0	0·01236	—
10	0·01126	0·0091
20	0·01031	0·0091
35	0·00896	0·0096
50	0·00774	0·0096
72	0·00627	0·0097
90	0·00524	0·0100
110	0·00429	0·0101
135	0·00332	0·0103
173	0·00224	0·0102
230	0·00125	—
	Mittel:	0·00995

Tabelle 5. $c_{FeSO_4} = 0{\cdot}00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}01384$ mol.

Nr.	K_2SO_4 norm.	k'
26	—	0·00995
27	0·01	0·00915
28	0·05	0·00843
29	0·1	0·00790
30	0·5	0·00883
31	1·0	0·00919

Wenn bei derselben H-Ionenkonzentration die Katalysatorkonzentration verdoppelt wird, bekommt man, monomolekular gerechnet, ohne Salzzusatz am Ende der Reaktion etwas abfallende Konstanten (Tabelle 6).

Tabelle 6. $c_{FeSO_4} = 0{\cdot}00367$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}00692$ mol.

t Min.	H_2O_2 norm.	k'
0	0·01587	—
3	0·01383	0·0458
7	0·01151	0·0462
9	0·01046	0·0468
12	0·00910	0·0456
15	0·00796	0·0451
20	0·00635	0·0450
25	0·00507	0·0450
30	0·00404	0·0433
40	0·00262	—
	Mittel:	0·0452

Tabelle 7. $c_{FeSO_4} = 0{\cdot}00367$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}00692$ mol.

Nr.	K_2SO_4 norm.	k'
32	—	0·0452
33	0·01	0·0401
34	0·05	0·0367
35	0·1	0·0357
36	0·5	0·0373
37	1·0	0·0364

Dies bleibt auch in Gegenwart von K_2SO_4 bestehen. Die Salzwirkung ist auch hier negativ und das Minimum liegt bei 0·1 norm. Konzentration und ist ausgeprägter als bei der halben Katalysatorkonzentration (Tabelle 7).

Es wurden noch Versuche in Li_2SO_4-, Na_2SO_4-, $(H_4N)_2SO_4$-, $CdSO_4$-, $ZnSO_4$-Lösungen von 1 norm. Konzentration ausgeführt. Wie die in der Tabelle 8 zusammengestellten Daten zeigen, findet man innerhalb der

Tabelle 8. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	Salz	k'
38	—	0·0203
39	Na_2SO_4	0·0173
40	Li_2SO_4	0·0188
41	$(H_4N)_2SO_4$	0·0188
42	$CdSO_4$	0·0219
43	$ZnSO_4$	0·0194

Versuchsfehler überall die gleiche negative Salzwirkung. Es besteht der Grössenordnung nach kein Unterschied in der Wirkung der ein- und zweiwertigen Metalle, sowohl in verdünnten wie in konzentrierteren Lösungen.

c) Über die Salzwirkung bei den Chloriden.

In KCl- und $MgCl_2$-Lösungen wurde die Salzwirkung fast bis zu gesättigten Lösungen verfolgt. Hier hat sich ein sehr verwickeltes Bild gezeigt. Bis zur 1 norm. Konzentration hat man bei allen beiden Salzen eine positive Salzwirkung (Tabellen 9 und 10). Dies hat sein

Tabelle 9. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	KCl norm.	k'
38	—	0·0203
44	0·01	0·0185
45	0·05	0·0190
46	0·10	0·0203
47	0·25	0·0243
48	0·50	0·0230
49	1·0	0·0175
50	2·0	0·0102
51	3·0	0·0061

Tabelle 10. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	$MgCl_2$ norm.	k'
38	—	0·0203
53	0·01	0·0205
54	0·10	0·0267
55	0·25	0·0301
56	0·50	0·0285
57	1·0	0·0241
58	2·0	0·0162
59	3·0	0·0099
60	5·0	0·0048

Maximum etwa bei 0·3 norm. Konzentration. In konzentrierteren als 1 norm. Lösungen wird die Salzwirkung negativ (Tabelle 9 bzw. 10). Es wird auch der Mechanismus der Reaktion geändert. Bis zur 0·3 norm. Konzentration steigen die monomolekular berechneten Konstanten (Tabelle 11), bei 0·5 bis 1 norm. Konzentration bleiben sie konstant (Tabelle 12), in konzentrierteren Lösungen fallen sie am Ende der Reaktion etwas ab (Tabelle 13).

Tabelle 11. $c_{KCl} = 0.10$ norm. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

t Min.	H_2O_2 norm.	k'
0	0.01445	—
5	0.01332	0.0163
10	0.01227	0.0172
15	0.01122	0.0177
20	0.01028	0.0185
30	0.00850	0.0193
40	0.00697	0.0202
50	0.00567	0.0211
60	0.00457	0.0222
75	0.00325	0.0230
95	0.00204	0.0205
120	0.00129	—

Mittel = 0.0203

Tabelle 12. $c_{KCl} = 1.0$ norm. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

t Min.	H_2O_2 norm.	k'
0	0.01296	—
5	0.01200	0.0162
10	0.01102	0.0174
20	0.00923	0.0177
30	0.00773	0.0176
40	0.00649	0.0177
50	0.00542	0.0178
65	0.00415	0.0175
85	0.00294	0.0171
110	0.00192	—

Mittel: 0.0175

Tabelle 13.

$c_{KCl} = 3.0$ norm. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

t Min.	H_2O_2 norm.	k'
0	0.00877	—
10	0.00818	0.00683
25	0.00740	0.00677
50	0.00624	0.00674
70	0.00596	0.00635
115	0.00412	0.00605
151	0.00334	0.00573
190	0.00268	0.00592
225	0.00223	—

Mittel: 0.00611

d) Über die Salzwirkung bei den Nitraten.

Von den Nitraten wurde auf ihre Wirkung bis zur 3 norm. Konzentration KNO_3 untersucht. Die Salzwirkung ist im ganzen Kon-

Tabelle 14. $c_{FeSO_4} = 0.00186$ mol. $c_{H_2SO_4} = 0.00692$ mol.

Nr.	KNO_3 norm.	k'
38	—	0.0203
61	0.01	0.0234
62	0.05	0.0262
63	0.10	0.0294
64	0.50	0.0362
65	1.0	0.0363
66	2.0	0.0349
67	3.0	0.0310

zentrationsgebiet positiv und hat sein Maximum bei etwa 0·5 norm. Salzkonzentration (Tabelle 14). In konzentrierteren als 0·5 norm. Lösungen wird auch der Mechanismus der Reaktion geändert, indem die monomolekular berechneten Konstanten am Ende der Reaktion stark abfallen.

5. Die Besprechung der Versuchsdaten.

Bei näherer Betrachtung der Resultate der mit Salzlösungen gemachten Versuche ergibt sich, dass die gefundene Salzwirkung, wenn auch von den störenden Nebeneinflüssen abgesehen wird, mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Arrhennius nicht erklärt werden kann. Wenn diese gültig wäre, so sollte sich die Geschwindigkeit der Reaktion, z. B. in Sulfatlösungen, wo die störenden Nebeneinflüsse sich am wenigsten zeigen, mit der Konzentration des zugesetzten Sulfates proportional ändern, was in der Wirklichkeit nicht der Fall ist. Die Versuchsdaten können jedoch mit der Theorie der vollständigen elektrolytischen Dissoziation von R. S. Milner[1]), N. Bjerrum[2]) und von J. Ch. Ghosh[3]) erklärt werden, unter Heranziehung der Aktivitätstheorie von N. Bjerrum[2]).

Bei der besprochenen Reaktion sind die *H*- und *Fe*-Ionen beteiligt, deren Aktivitäten der Theorie gemäss mit der wachsenden Totalionenkonzentration abnehmen, weiterhin das neutrale Molekül H_2O_2, dessen Aktivität mit seiner Konzentration praktisch zusammenfällt und durch die Neutralsalze kaum geändert wird.

Wenn die zugesetzten Neutralsalze die Aktivitäten der *H*- und *Fe*-Ionen der Aktivitätstheorie gemäss ändern, folgt, dass ein Salzzusatz die Geschwindigkeit der Reaktion herabsetzen sollte, indem die Aktivität der mehrwertigen *Fe*-Ionen stärker abnimmt, als die der einwertigen *H*-Ionen. Bei jedem Neutralsalz sollte sich nach der Theorie eine mit der Konzentration anwachsende negative Salzwirkung zeigen. Weiterhin, da die mehrwertigen Ionen die Aktivität eines Ions stärker herabsetzen als die einwertigen, sollte ein Unterschied bestehen in der Wirkung der ein- und mehrwertigen Ionen.

Dabei wird angenommen, dass der Neutralsalzzusatz keine durch Gleichgewichtsverschiebung hervorgerufene Konzentrationsänderung der *H*- und *Fe*-Ionen verursacht, richtiger, dass dieser Änderung schon

[1]) Phil. Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 742 (1913); **35**, 214, 352 (1918).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).

Rechnung getragen wurde. Die aktivitätsändernde Wirkung der Neutralsalze verursacht bei der Reaktion (1) eine Gleichgewichtsverschiebung. Indem dadurch $\frac{c_H}{c_{Fe}}$ geändert wird, so wird auch die Geschwindigkeit der Reaktion geändert. Dem kann aus den oben erwähnten Gründen nicht Rechnung getragen werden.

Die Versuchsdaten zeigen, dass die Aktivitätsänderung der *H*- und *Fe*-Ionen nicht im Sinne der Aktivitätstheorie vor sich geht. Man hat nämlich bei den Sulfaten eine ganz entgegengesetzte Wirkung als bei den Chloriden und Nitraten. Bei den Sulfaten zeigt sich, wie es die Aktivitätstheorie fordert, bei kleinen Salzkonzentrationen eine Abnahme

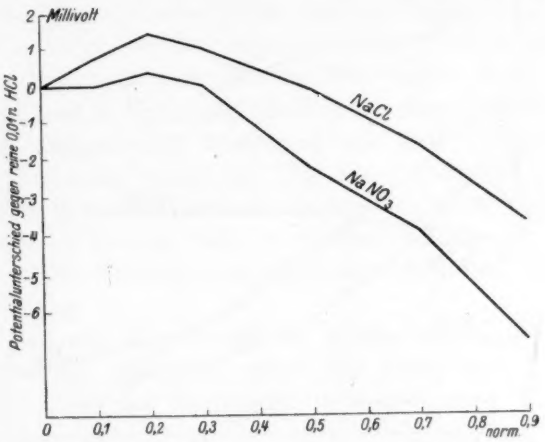


Fig. 1.

der Geschwindigkeit. Bei Chloriden und Nitraten hat man bei kleineren Konzentrationen eine beschleunigende Wirkung. Dies anomale Verhalten kann nur erklärt werden, wenn die Resultate der Untersuchungen von L. Michaelis und M. Mizutani[1]) beachtet werden.

Die erwähnten Forscher haben die Aktivität der *H*-Ionen einer 0·1 norm. *HCl*-Lösung in verschiedenen Neutralsalzlösungen so bestimmt, dass sie die elektromotorische Kraft zweckentsprechend zusammengestellter Elemente gemessen haben. Sie haben gefunden, dass die Aktivität der *H*-Ionen in Nitrat- und Chloridlösungen anfangs ab-, dann zunimmt. Die Aktivität der *H*-Ionen ist in 0·5 norm. Salzlösung ungefähr dieselbe wie ohne Salzzusatz. Dies zeigt die Fig. 1, in welcher

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 68 (1924).

als Ordinaten die Potentialunterschiede gegen die reine 0·1 norm. *HCl*-Lösung, als Abszissen die Salzkonzentrationen aufgetragen wurden.

Dies bedeutet für uns, wenn vorläufig von der Aktivitätsänderung der *Fe*-Ionen abgesehen wird, dass in den Lösungen der Nitrate und Chloride bis zur 0·2 bis 0·3 norm. Konzentration die Geschwindigkeit der Reaktion zu-, dann abnehmen wird. Wenn man die Fig. 2, in welcher als Ordinaten die Geschwindigkeitskonstanten, als Abszissen die Konzentrationen der zugesetzten Neutralsalze aufgetragen wurden, betrachtet, so sieht man, dass das Maximum bei der erwähnten Kon-

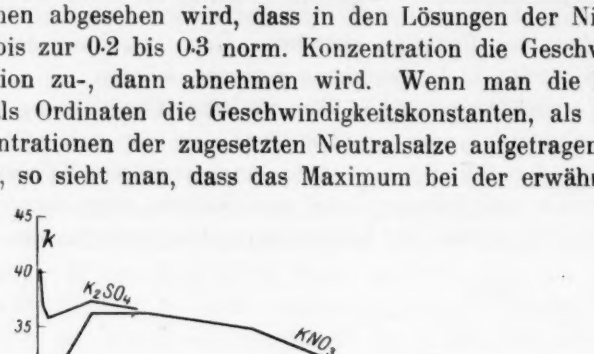


Fig. 2.

zentration liegt. Bei Chloriden zeigt sich bei grösseren Konzentrationen eine schwache Verzögerung, bei den Nitraten bleibt sie aus.

Wenn im Sinne der Aktivitätstheorie angenommen werden darf, dass die Aktivität der *Fe*-Ionen mit der Salzkonzentration ständig abnimmt, dann wird die Wirkung der *H*-Ionen dadurch etwas kompensiert und das Maximum fällt etwas flacher aus.

Dieser Befund der erwähnten Forscher, dass die zweiwertigen Metalle die Aktivität der *H*-Ionen kaum stärker ändern als die einwertigen, ist mit unseren Versuchsdaten in Übereinstimmung.

Leider haben die Genannten die Aktivitätsänderung der *H*-Ionen in Sulfatlösungen nicht untersucht. Das entgegengesetzte Benehmen kann aber so erklärt werden, dass die Sulfate bis zur 0·2 bis 0·3 norm.

Konzentration die Aktivität der *H*-Ionen steigern, dann nimmt die Aktivität der *H*-Ionen ab. Dies steht mit den anderweitigen Literaturdaten in Übereinstimmung.

Mit der Salzwirkung in verdünnten Lösungen beschäftigt sich vom Standpunkte der chemischen Kinetik die Brönstedsche Theorie und erklärt die Salzwirkung mit der Wirkung der interionischen Kräfte. Aus der Theorie folgt, dass bei den nicht reinen Ionenreaktionen in verdünnten Lösungen keine stärkere Salzwirkung besteht. Dies steht mit dem reichen Versuchsmaterial der Literatur in Übereinstimmung. Die kleineren Anomalien, wie z. B. die hier behandelten, werden von der Theorie nicht berücksichtigt.

In konzentrierteren Salzlösungen tritt bei den Nicht-Ionenreaktionen nach den Literaturdaten eine starke positive Salzwirkung auf. Diese Wirkung wird durch die Brönstedsche Theorie nicht behandelt und kann einstweilen durch keine Theorie befriedigend erklärt werden.

G. Grube und G. Schmid[1]) möchten nur diese in konzentrierteren Salzlösungen vorkommende Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Neutralsalzwirkung bezeichnen. Sie haben gefunden, dass die Neutralsalzwirkung in konzentrierteren Lösungen durch eine logarithmische Funktion gegeben werden kann, in verdünnten Lösungen dagegen besteht eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und beschleunigender Wirkung.

Wenn man die Folgerungen der erwähnten Theorie auf die besprochene Reaktion anwendet, indem die katalytische Wirkung aller beiden Ionen durch die Neutralsalze gesteigert wird, kann man erwarten:

1. Eine beschleunigende Wirkung, wenn die Aktivität der *Fe*-Ionen stärker gesteigert wird als der *H*-Ionen.
2. Eine Verlangsamung in dem entgegengesetzten Falle.
3. Keine Wirkung, wenn die Aktivitäten aller beiden Ionen in gleichem Masse geändert werden.

Wenn man beachtet, dass die Neutralsalzwirkung in konzentrierteren Salzlösungen kaum allein den interionischen Kräften zugeschrieben werden kann, so ist schwer vorauszusagen, welcher von den erwähnten Fällen in der Wirklichkeit bestehen wird.

Bei $MgSO_4$ hat man von 1 norm. Konzentration an fast keine Salzwirkung. Bei KNO_3 findet man eine schwache, bei KCl und $MgCl_2$ eine etwas stärkere verzögernde Wirkung. Diese Versuchsdaten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 19 (1826).

zeigen also, dass die Aktivitäten der *H*- und *Fe*-Ionen ungefähr in gleichem Masse geändert werden.

Bei den in Gegenwart von Chloriden und Nitraten gemachten Versuchen können auch Nebenreaktionen den Ablauf der Reaktion stören und die Titration mit $KMnO_4$ erschweren. Alle diese Umstände, deren eingehendere Behandlung der Kürze wegen nicht gegeben wird, verursachen, dass diese sonst interessante Reaktion zur Untersuchung einer so wichtigen Frage, wie die Neutralsalzwirkung, nicht geeignet ist. So haben wir die Untersuchungen in Chlorid- und Nitratlösungen nicht weitergeführt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die durch Eisenionen katalysierte Zersetzung der sauren H_2O_2-Lösungen keine Ionenreaktion ist.

2. Es wurde die Neutralsalzwirkung in Sulfat-, Nitrat- und Chloridlösungen fast bis zur Sättigungskonzentration verfolgt.

3. Bei kleineren Konzentrationen zeigten sich Anomalien, die mit der Aktivitätstheorie allein nicht erklärt werden konnten.

4. Die beobachtete Salzwirkung folgt in konzentrierteren Salzlösungen nicht der Regel von Grube und Schmid.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Ung. Staatsfonds zur Förderung der Naturwissenschaften unseren wärmsten Dank aussprechen.

Szeged (Ungarn), Zweites Chemisches Institut der Universität.
Mai 1927.

Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. XXII.

Physikalisch-chemiche Untersuchungen am Aluminiumoxydsol.

Von

Wolfgang Pauli und Ernst Schmidt.

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 27.)

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war, an Kolloidsalzen (mit positivem Kolloidion) die Abhängigkeit der Ionisationsverhältnisse von der Art der Gegenionen, vom steigenden Säurezusatz und von der Verdünnung an einigen Beispielen zu studieren. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche am *Al*-Oxydsol ausgeführt:

1. Ein Verfahren zur Herstellung geeigneter Sole wurde ausgearbeitet,

2. eine chemische und physikalisch-chemische Analyse derselben vorgenommen.

3. Die Austauschbarkeit der Gegenionen und die Änderung der Leitfähigkeit infolge der Ionensubstitution wurde untersucht,

4. das Verhalten des Kolloidelektrolyten bei steigendem Zusatz von Salz- und Schwefelsäure studiert und

5. die durch Verdünnung hervorgerufene Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Sols festgestellt.

Für solche Untersuchungen besonders geeignete Sole mussten folgende Eigenschaften haben.

a) die Gegenionen müssen sowohl einer genauen analytischen als auch einer potentiometrischen Messung zugängig sein. Dafür eignete sich am besten das *Cl*.

b) Die Sole dürfen keine Verunreinigungen enthalten, die etwa die Leitfähigkeit der Sole mitbestimmen und ihre Änderungen teilweise verdecken könnten.

c) Die Konzentration der freien, d. h. für die Leitfähigkeit und Aktivität wirksamen, Ladungen muss möglichst hoch liegen, da im ent-

gegengesetzten Falle die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und insbesondere der Ionenaktivität, bei dem durch die Verdünnung bedingten Sinken der Konzentrationen der Gegenionen und infolgedessen auch der Messgenauigkeit, mit einer zu breiten Fehlergrenze behaftet wäre.

d) Die Eigenschaften der Sole dürfen während der Dauer der Untersuchungen keine starken Veränderungen erfahren. Die verwendeten *Al*-Hydroxydsole erfüllten diese Forderungen weitgehend und besser als die bisher untersuchten Sole.

Zu Punkt b) wäre noch zu bemerken, dass, soweit Elektrolytbeimengungen unvermeidlich sind, weil sie von den Solteilchen stammen und mit dem Kolloidelektrolyten in einem chemischen Gleichgewicht stehen (Hydrolyse, Oberflächenreaktion), ihre Konzentration dem Sol gegenüber möglichst klein und einer Bestimmung zugänglich sein soll. Ein solches Hydrolyseprodukt ist im Falle der basischen Oxyde mit *Cl* als Gegenion die Salzsäure, deren Konzentration durch die potentiometrische Bestimmung der *H*-Aktivität der Lösung festgestellt werden kann. Diese Bestimmung wird jedoch durch die Gegenwart von Metallionen, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten (*Cr*, *Fe*, *Sn* usw.) sehr gestört. Deshalb sind die Sole der Oxyde solcher Metalle für derartige Untersuchungen weniger geeignet.

Um die Abhängigkeit des Dissoziationszustandes eines Kolloidsalzes von der Eigenschaft der Gegenionen zu studieren, haben wir uns das erstemal eines Verfahrens bedient, welches für diesen Zweck, anschliessend an das Verfahren von Pauli-Semler[1]), von Pauli und Valko[2]) angegeben wurde. Es besteht in der Anwendung der konduktometrischen Fällungstitration auf die Kolloide. Durch doppelte Umsetzung und Bildung eines unlöslichen Bodenkörpers wird das Gegenion des Kolloidelektrolyten gegen ein anderes ausgetauscht, ohne dass merkliche Mengen neuer Körper in Lösung gebracht werden. Wenn man gemessene Mengen des fällenden Salzes in die Lösung gibt, und den Gang der Leitfähigkeit quantitativ verfolgt, so lassen sich die Leitfähigkeiten eines Kolloidelektrolyten mit den wechselnden Gegenionen *Cl*, *F*, SO_4, NO_3 usw. bestimmen und miteinander vergleichen, indem in verschiedenen Proben des ursprünglichen Sols die *Cl*-Ionen mit *Ag* in Form von *AgF*, Ag_2SO_4, $AgNO_3$ usw. in Reaktion gebracht werden. Ähnliche Untersuchungen würden sich durchführen lassen, indem man zu dem Sol z. B. KNO_3, K_2SO_4 usw. hinzufügt. Allein gegenüber diesem Vorgehen bietet unser Verfahren den Vorteil, dass wir reine Kolloidsalze

[1]) Kolloidzeitschr. **34**, 145 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 161 (1926).

miteinander vergleichen können und die Beziehung von Kolloidion und Gegenion ungestört zum Ausdruck kommt. Denn nach der anderen Methode würde ein System, z. B. Kolloidion, K, Cl und NO_3 resultieren und der Zustand durch die Wechselwirkung von K einerseits, Cl und NO_3 andererseits mitbestimmt sein. Qualitativ dasselbe Endergebnis wie bei der Umsetzung unter Fällung liesse sich erreichen, wenn man z. B. einmal Al-Hydroxyd mit HCl, in einem anderen Versuche mit HNO_3 peptisieren würde. In diesen Fällen lassen sich aber die Herstellungsbedingungen kaum so wählen, dass Sole von gleichem Dispersitätsgrad und gleicher Beschaffenheit der Teilchen entstehen, während in unseren Versuchen nur das Gegenion geändert wird, so dass ein Wechsel der Eigenschaften des Sols lediglich als Funktion der Natur des Gegenions erscheint.

In den Versuchen des nächstfolgenden Abschnittes mit steigendem Säurezusatz wurde bezweckt, das Hydrolysegleichgewicht des Sols zu studieren und dadurch auch Schlüsse auf die Vorgänge der Solreinigung bei der Dialyse zu ziehen, welche durch den zugrundeliegenden membranhydrolytischen Prozess als ein der Säurebindung inverser Vorgang anzusehen ist.

Die grosse Bedeutung, welche das Studium des Verdünnungseinflusses auf die Lehre von den typischen Elektrolyten gehabt hat, enthebt uns der näheren Begründung für die Wichtigkeit analoger Untersuchungen an Kolloidelektrolyten, die schon im Jahre 1917 von Pauli-Matula[1]) angebahnt wurden.

1. Solherstellung und Messmethoden.

Die neue Herstellungsmethode von Al-Hydroxydsolen aus amalgamiertem Aluminium beruht 1. auf der Eigenschaft des Al, ebenso wie etwa K oder Na, das Wasser unter Bildung von Wasserstoff und dem entsprechenden Hydroxyd zu ersetzen, 2. darauf, dass das $Al(OH)_3$ sofort bei der Entstehung peptisiert wird. Es kommt daher in einer kochenden $AlCl_3$-Lösung, in die man amalgamiertes Al eingetragen hat, gar nicht zur Bildung eines $Al(OH)_3$-Niederschlages, sondern es entsteht sofort unter lebhafter Wasserstoffentwicklung ein klares Sol. Die Verbindung des Al mit dem edleren Quecksilber in Form des Amalgams wirkt hier in der bekannten Weise[2]) nicht nur reaktionsfördernd auf die Bildung des Hydroxyds, sondern begünstigt auch die

[1]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).

[2]) Vgl. Fr. Ephraim, Anorganische Chemie, 2. und 3. Aufl. 1923. S. 93.

Entstehung einer besonders locker haftenden und deshalb leicht peptisierbaren Form desselben.

Im einzelnen wurden folgende Bedingungen eingehalten: Reines *Al*-Gries (Späne sind wegen ihrer Verunreinigungen, Draht wegen seiner kleinen Oberfläche weniger geeignet) wurde ungefähr 5 Minuten lang in einer 2%igen Sublimatlösung belassen, dann bis zur vollständigen $HgCl_2$-Freiheit mit Wasser gewaschen, in eine etwa 0·1 norm. kochende $AlCl_3$-Lösung gebracht und mehrere Stunden lang gekocht. Je länger man kochen liess, desto konzentrierter wurde das Sol, bis es schliesslich ausflockte. Nach dreistündigem Kochen wurden Proben davon mit K_2SO_4 geflockt und aus der Menge des Gels die Konzentration des Sols geschätzt. Das Kochen wurde schon unterbrochen, wenn das Sol ungefähr $^1/_2$%ig war, dann wurde es von dem übriggebliebenen *Al*-Gries abgegossen und filtriert oder Stehen gelassen, bis sich das pulvrige $Al(OH)_3$ abgesetzt hatte. (Das $Al(OH)_3$-Pulver entsteht aus den kleinen schwebenden *Al*-Teilchen, die beim Abgiessen mitgeführt werden, und wird in der Kälte nicht mehr peptisiert.) Schliesslich wurde im Faltendialysator dialysiert. Da das Wasser rascher in den Sack hineindiffundiert als das osmotisch sehr wirksame $AlCl_3$ heraustritt, verdünnte sich das Sol in wenigen Tagen auf das Drei- bis Vierfache.

Daher wurde durch einen Vorversuch festgestellt, wie weit sich das Sol ohne auszuflocken durch Kochen einengen lässt. Dann wurde die Hauptmenge auf eine fast ebenso hohe Konzentration gebracht und weiter dialysiert. Dies musste 2—3 mal wiederholt werden, bis die Verdünnung im Dialysiersack infolge der $AlCl_3$-Abnahme keinen störenden Grad mehr erreichte.

Abgesehen von der Einfachheit und Raschheit dieser Herstellungsmethode hat sie noch den Vorteil, dass in das Sol keine anderen Ionen als *Al* und *Cl'* eingebracht werden. Es ist frei von NH_4-Ionen, die bei der üblichen Herstellungsmethode nach A. Müller schwer aus dem mit NH_3 gefällten $Al(OH)_3$ zu entfernen sind.

Nebenbei wurden auch mit anderen Peptisationsmitteln Versuche gemacht. Ebenso günstig wie mit $AlCl_3$ ging die Peptisation mit HCl oder HJ vor sich. Heteropeptoide konnten erhalten werden durch Peptisation mit $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$ und $CoCl_2$. Das mit $CuCl_2$ peptisierte Sol zeigte nach achttägiger Dialyse noch eine schwach blaue Färbung.

Zur Untersuchung gelangten 3 Sole, deren physikalisch-chemische Analysen in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Sol I wurde 28 Tage, Soll II 24 und Sol III 12 Tage lang dialysiert.

Tabelle 1.

Sol	Prozente Al_2O_3	Molarität von *Al*	norm. $Cl \cdot 10^3$ analytisch	norm. $Cl \cdot 10^3$ konduktometrisch	$aCl \cdot 10^3$ potentiometrisch	a_H	$k \cdot 10^4$	$faCl$	$\frac{mAl}{aCl}$
I.	1.098	0·2142	4·05	4·05	1·26	$2·3 \cdot 10^{-6}$	2·13	0·311	170
II.	1.008	0·1973	7·80	7·80	2·52	$2·5 \cdot 10^{-6}$	3·795	0·323	78·3
III.	2.704	0·529	72·6	72·6	28·1	$5·88 \cdot 10^{-5}$	40·06	0·387	18·8

Die Leitfähigkeit der Sole I und II nahm mit der Zeit ab (siehe Tabelle 2) im Gegensatz zu den Alterungserscheinungen an Eisenoxyd-

sol (Pauli-Matula[1]) und Pauli-Walter[2]). Die von Sol III war noch nach einem halben Jahre unverändert[3]).

Tabelle 2.

Sol I								
Tage	0	8	28	39	71	85	120	387
$k \cdot 10^{-4}$	2·13	2·077	2·036	2·035	2·029	1·995	1·962	1·942

Sol II					
Tage	0	55	61	70	150
$k \cdot 10^{-4}$	3·795	3·735	3·715	3·675	3·567

Methodik: Zur *Al*-Bestimmung wurden 10 cm³ Sol mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis es keinen Tyndall mehr gab, dann mit NH_3 gefällt, gewaschen, geglüht und als Al_2O_3 zur Wägung gebracht.

Zur Chlorbestimmung wurde zunächst eine gemessene Menge Sol mit $AgNO_3$ im Überschuss versetzt, dann das Sol durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure zerstört und das gebildete $AgCl$ im Goochtiegel gewogen.

Zur konduktometrischen *Cl*-Titration wurden 10 cm³ Sol in das Leitfähigkeitsgefäss pipettiert, die Leitfähigkeit (im Thermostaten bei 25° C) zu Beginn festgestellt und dann portionenweise aus einer Mikroburette eine (nach derselben Methode gegen 0·01 norm. KCl gestellte) $AgNO_3$-Lösung zugefügt und jedesmal die Leitfähigkeit gemessen. Der Austausch der *Cl*-Ionen durch NO_3 erfolgte augenblicklich, da die Leitfähigkeit keine zeitliche Änderung aufwies. Das entstandene $AgCl$ setzt sich nach einigen Tagen vollständig ab. Da bei der Titration das Sol durch die zugefügte $AgNO_3$-Lösung verdünnt wird, ist die gefundene Leitfähigkeit auf das ursprüngliche Volumen umzurechnen. Ferner muss, da das Sol in ein mit Leitfähigkeitswasser vorgespültes Gefäss pipettiert wird, die Verdünnung durch das im Leitfähigkeitsgefäss zurückgebliebene Wasser in Rechnung gezogen werden. Von einer etwaigen Korrektur für die Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit des Sols bei diesen Verdünnungen kann als unmerklich abgesehen werden. Im Wendepunkt der Titrationskurve (in dem der letzte *Cl*-Anteil des Sols durch NO_3 ausgetauscht wird) wurde die Leitfähigkeit nicht direkt gemessen, sondern graphisch intrapoliert. Die gemessenen Werte in der Nähe des Minimums liegen immer etwas höher als die konstruierten.

Die Konzentration der zur Titration verwendeten Silbersalze wurde immer so gewählt, dass keine zu grosse Verdünnung des Sols erfolgte und dass die verbrauchte Menge Silbersalz noch genau genug abzulesen war. Meistens wurden 10 cm³ Sol titriert. Daher wurde

[1]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).

[2]) Kolloidbeihefte **17**, 256 (1923).

[3]) Wie die weiteren Versuche zeigten, war neben den Solteilchen in Sol I und II noch viel Elektrolyt (etwa 14%), in Sol III, das übrigens wesentlich konzentrierter war, eine geringe Elektrolytbeimenge (etwa 5%) enthalten. Danach darf als Ursache der nur bei I und II nachweisbaren, zeitlichen Leitfähigkeitsabnahme eine Elektrolytaufnahme durch die Solteilchen angenommen werden.

die $AgNO_3$-Lösung 5—10mal so konzentriert genommen als der analytische Cl-Gehalt des Sols war (1—2 cm^3 lassen sich an der Mikrobürette auf $^1/_2$% genau ablesen). Es kamen eigene Leitfähigkeitsgefässe mit durch eine Glasglocke abgeschirmten Elektroden zur Verwendung, bei denen die weitere Volumerhöhung der Flüssigkeit ohne merkbaren Einfluss auf die Kapazität des Gefässes ist.

Die H-Aktivitätsmessungen wurden mit der rotierenden H-Elektrode von Pauli und einer 1 norm. KCl-Kalomelbezugselektrode ausgeführt. Als Zwischenflüssigkeit diente gesättigte KCl-Lösung. Das Sol gab konstante und reproduzierbare Werte.

Zur Cl-Aktivitätsmessung wurden in einer Versuchsreihe Kalomelelektroden verwendet. Die Kalomelpaste wurde vor der Einfüllung 3mal mit der zu untersuchenden Lösung gewaschen. Die beschickten Elektroden blieben 6 Stunden lang stehen, dann wurde in Abständen von 2 Stunden gemessen. Jede Bestimmung geschah mit 6—8 Elektroden, da nicht nur zwischen den einzelnen Messungen Schwankungen bis zu $\pm$ 1 Millivolt, sondern gelegentlich ganz herausfallende Werte vorkamen. Die Versuchstemperatur betrug im Mittel 20° C. Bezüglich der Cl-Aktivitätsmessungen mit $AgCl$-Elektroden siehe weiter unten.

Die Leitfähigkeiten wurden wie gewöhnlich im Thermostaten bei 25° C gemessen.

2. Die Ergebnisse der konduktometrischen Titration.

Das allgemeine Prinzip dieses Verfahrens und seine Rolle in der physikalisch-chemischen Solanalyse wurde bereits in einer vorausgegangenen Mitteilung (Pauli-Valkó[1]) erörtert. Die konduktometrischen Fällungstitrationen mit $AgNO_3$ wurden anfangs nur unternommen, um auf diesem Wege zu prüfen, ob das gesamte Cl des Sols durch NO_3 ersetzbar sei, was auch der Fall war. Diese Methode, die es ermöglichte Sole von gleicher Konstitution mit verschiedenen Gegenionen herzustellen, wurde nun weiter ausgebaut, um die Abhängigkeit des Ionisationszustandes des Sols von der Art des Gegenions zu studieren.

Da es hier besonders auf die genaue Auswertung des Knickpunktes der Leitfähigkeit ankam, in welchem das ganze Cl durch das neue Anion ersetzt ist, wurde die Titration später auf folgende Art verfeinert. Es wurden 6—8 gleiche, abgemessene Teile des Sols in je ein Kölbchen gefüllt und zu jedem das eingewogene Silbersalz in fester Form hinzugefügt. Von letzterem wurde so viel genommen, dass die Endkonzentration der ersten vier Mischungen gradatim kleiner, die der anderen vier grösser war als der analytische Cl-Gehalt des Sols. Diese Mischungen wurden unter zeitweisem Umschütteln 2—3 Tage lang stehen gelassen und darauf die Leitfähigkeiten gemessen. Diese Methode hat den Vorteil, dass das Sol bei der Titration nicht verdünnt wird und dass die Einwagen genauer sind als die Volumablesungen an der Mikrobürette.

Die Titrationen von Sol I (Fig. 1) wurden mit Lösungen der Silbersalze vorgenommen. Die aufgetragenen Leitfähigkeiten sind auf das ursprüngliche Volumen bezogen. Bei der Titration mit Silbersulfat nimmt die Viskosität stark zu, sobald der grösste Teil des Cl durch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, loc. cit.

SO_4 ersetzt wird. In dem Punkte, wo das letzte Cl ausgetauscht ist, erstarrt das Sol.

Die starke Abnahme der Leitfähigkeit beim Ersatz des Cl durch SO_4 (sie umfasst 90%) ist ein Beweis dafür, dass der allergrösste Teil der Solleitfähigkeit durch das Kolloidchlorid getragen wird. Denn würde er etwa von daneben vorhandenen Al-Chlorid stammen (andere Ionen kommen nicht in Betracht), so müsste bei der Titration mit Ag_2SO_4 das sehr gut lösliche $Al_2(SO_4)_3$ entstehen und sich entsprechend an der Leitfähigkeit im Tiefpunkte der Titrationskurve beteiligen. Auf diese Restleitfähigkeit kommen wir sogleich noch zurück.

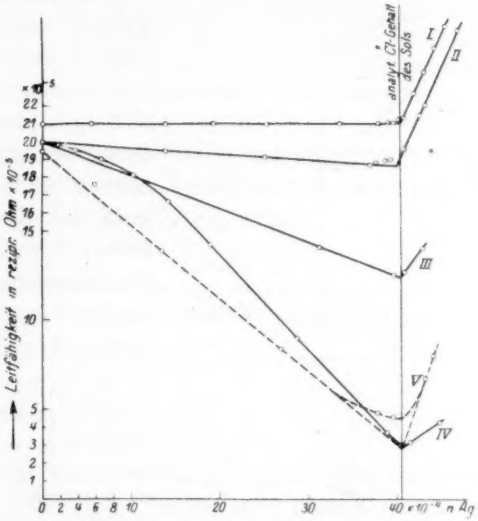


Fig. 1.

I. $AgNO_3$. *II.* $AgClO_3$. *III.* $AgCOOCH_3$. *IV.* Ag_2SO_4. *V.* AgF.

Wird ein Sol mit der dem Cl-Gehalt äquivalenten Menge Ag_2SO_4 versetzt, so flockt es, wie erwähnt, aus. Gibt man aber zu diesem Koagel eine dem Sulfat äquivalente Menge $BaCl_2$, so lässt es sich durch Schütteln neuerlich in Lösung bringen. Dabei treten an die Stelle des SO_4 wieder Cl-Ionen, $BaSO_4$ fällt aus und es liegt wieder ein chloridoides Sol vor.

Einen ähnlichen Verlauf wie die Titrationskurve des Sols mit Ag_2SO_4 zeigt bei rascher Titration die mit AgF. Auch hier wird das Sol fast vollständig entladen, wie der Leitfähigkeitswert im Minimum anzeigt (Fig. 1). Auch hier nimmt die Viskosität mit der zugesetzten

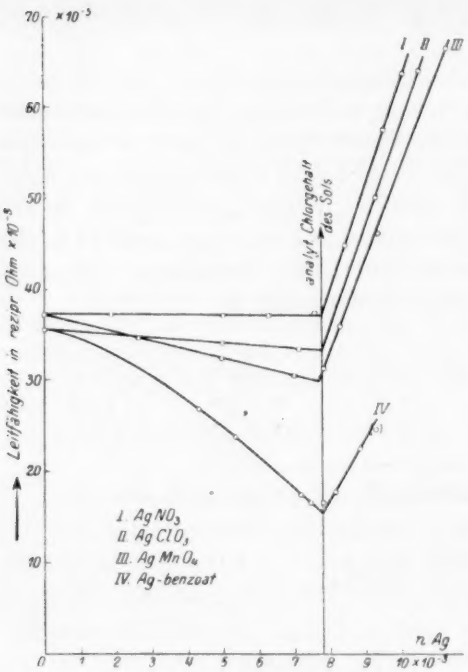


Fig. 2.

Fig. 3.

Menge Fluorid zu, bis das Sol schliesslich nach vollständigem Ersatz des Cl erstarrt.

Bei den konduktometrischen Fällungstitrationen von Sol II (Fig. 2) wurden abgewogene Mengen[1]) von $AgClO_3$-, $AgMnO_4$- und Ag-Benzoat zugesetzt. Das Sol mit MnO_4 als Gegenion hatte die bekannte rotviolette Färbung einer $KMnO_4$-Lösung. Es lag die Vermutung nahe, dass sich mit dem Ersatz des Cl durch das Anion einer schwächeren Säure der Hydrolysegrad des Kolloidelektrolyten ändern könnte. Das war bemerkenswerterweise im folgenden Versuch mit Benzoat nicht erkennbar der Fall.

Für die Titration mit Ag-Benzoat wurde davon eine den analytischen Cl-Gehalt genau äquivalente Menge eingewogen und zugesetzt, so dass ein Sol mit einer dem ursprünglichen Cl-Gehalt gleichen Benzoatkonzentration entstand.

In diesem wurde die H-Ionenkonzentration potentiometrisch bestimmt. Die Messung ergab für das Solbenzoat und das Solchlorid die gleiche H-Aktivität. $aH = 2{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$ norm., die Werte stimmten auf 0·2 Millivolt überein.

Die in der folgenden Tabelle 3 angeführten Leitfähig-

[1]) Es wurden meist Kahlbaumpräparate benutzt, nur das $AgClO_3$ war von Schuchardt nnd das $AgMnO_4$ musste selbst hergestellt werden. Die verwendeten Silbersalze wurden durch Leitfähigkeitsmessungen auf ihren Reinheitsgrad untersucht.

keitsdaten sind durch Intrapolation des Minimums aus den betreffenden Titrationskurven ermittelt (Fig. 1, 2, 3, Sol I, II, III).

Tabelle 3a. Leitfähigkeiten $k \cdot 10^4$.

Sol	-Chlorid	-Nitrat	-Chlorat	-Permanganat	-Azetat	-Benzoat	-Sulfat	-Fluorid
I	2·096	2·096						
I	1·995		1·86		1·33		0·28	0·28
II	3·73	3·72		2·99*				
II	3·57		3·33*			1·54*		
III	40·06	39·6					2·2	

Die mit * bezeichneten Werte sind bei Zusatz von festen Silbersalzen erhalten. Der Wert für das Solfluorid ist wegen des zeitlichen Ganges mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Da nicht alle Titrationen zu gleicher Zeit gemacht wurden und die Leitfähigkeit des ursprünglichen Sols inzwischen abgenommen hatte, wurde in der Tabelle der Wert angegeben, den das Sol im Zeitpunkte der betreffenden Titration hatte.

In der folgenden Tabelle 3b ist die prozentuale Abnahme der Leitfähigkeiten der Sole mit den verschiedenen Gegenionen gegenüber der des ursprünglichen Solchlorids angegeben.

Tabelle 3b.

Sol	-Chlorid	-Chlorat	-Nitrat	-Permanganat	-Azetat	-Benzoat	-Sulfat	-Fluorid
I	0	6·77	0		38·1		86	86
II	0	6·72	$^1/_4$	19·8		56·9		
III	0		1				95	

Als übereinstimmendes Resultat sämtlicher Titrationsversuche mit verschiedenen Silbersalzen ergibt sich zunächst, dass der Knickpunkt des horizontalen oder absteigenden Astes der Titrationskurve gegen den aufsteigenden Ast genau mit dem analytisch bestimmten *Cl*-Gehalt des Sols zusammenfällt. Es ist also das gesamte *Cl* im Sol reaktionszugänglich und (unter *AgCl*-Bildung) gegen ein anderes Anion abtauschbar.

Ferner zeigt sich, dass in jedem darauf untersuchten Sol bei Ausflockung unter Substituierung seines gesamten *Cl* durch das völlig inaktivierbare SO_4 noch ein Rest von Leitfähigkeit verbleibt, der innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken kann (bei Sol I beträgt er 14%, bei Sol III 5% und einer entsprechenden Beimengung von (nichtkolloiden) Elektrolyt zugeschrieben werden darf.

Es kann unter Umständen von Bedeutung sein in dieser Restleitfähigkeitsbestimmung zugleich einen von der Ultrafiltration unabhän-

gigen Weg zur Ermittlung der neben Kolloidelektrolyt vorhandenen sonstigen Elektrolyte zu besitzen. Beispiele dafür finden sich auch in den Versuchen am Thoroxydsol. (Pauli-Peters[1].)

Zum Unterschied von allen übrigen Titrationen zeigte sich bei Zusatz von AgF ein zeitlicher Abfall der Leitfähigkeit, der besonders deutlich in der Gegend des Minimums ausgesprochen ist. Dass diese zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit im Minimum unter den mit Ag_2SO_4 erreichbaren Wert bis fast zur Restleitfähigkeit Null tendiert, findet seine Erklärung darin, dass hier der nichtkolloide Al-Anteil unter Bildung von unlöslichem Al-Fluorid reagiert.

Bei Berücksichtigung des Elektrolytanteils werden sich namentlich für Sol I die auf das reine Sol bezogenen (Tabelle 3b), durch gewisse Substitutionen der Gegenionen, z. B. mit Acetat, Permanganat und Benzoat, bedingten Leitfähigkeitsänderungen vergrössern.

Diese Ionen bewirken zum Unterschiede von Nitrat bei völligem Ersatz des Cl im Solchlorid eine stärkere Abnahme der Leitfähigkeit als ihrer geringen Ionenbeweglichkeit entspricht. Es werden also auch verschiedene einwertige Ionen verschieden stark inaktiviert, wohl in erster Reihe abhängig von ihrer Orientier-, Polarisier- und Deformierbarkeit[2]. In dieser Richtung sind weitere Hinweise in den Versuchen am Thoroxydsol gegeben.

Auch die Form der Titrationskurve lässt einige interessante Besonderheiten erkennen. Zu Beginn der Titration, etwa mit Ag_2SO_4, sind nur wenige SO_4-Ionen vorhanden und demgemäss ihre Inaktivierung eine unvollständige. Die Leitfähigkeit wird anfangs langsam, dann mit zunehmendem SO_4-Gehalt immer stärker und schliesslich infolge der kompletten Inaktivierung steil absinken. Das findet sich in dem gegen die Abszisse konkaven Verlauf der Titrationskurve (Fig. 3, Kurve 2) angedeutet. Mit zunehmender Verdünnung des Sols wird dieser Krümmungseffekt im Gange der Leitfähigkeit infolge der hier anfangs noch geringen Inaktivierung des SO_4 stärker hervortreten müssen, wie dies auch tatsächlich in der Titrationskurve des auf das Fünffache verdünnten Sols III (Fig. 3, III) zum Ausdruck kommt.

3. Säurebindung.

Vorversuche mit dem Al-Oxydsol hatten ergeben, dass es eine, mittels potentiometrischer Messung gut nachweisbare Bindung von zugesetzter Säure erkennen lässt. Ein quantitatives Studium dieser

[1] Erscheinen demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

[2] Vgl. W. Pauli, Eiweisskörper und Kolloide, 2 Vorträge. J. Springer, Wien 1926.

Bindung eröffnete die Möglichkeit, einen gewissen Einblick in den Aufbau und die Reaktionsverhältnisse der Solteilchen zu erlangen. Ein ähnlicher Weg war mit Erfolg in älteren und neueren Arbeiten am Institut, beim Studium der Reaktion von Proteinen mit steigendem Zusatz von Säuren (und Alkalien) eingeschlagen worden, so dass dei dabei gemachten Erfahrungen beim *Al*-Oxydol entsprechend verwertet und auch zu vergleichenden Betrachtungen benutzt werden konnten.

Bezüglich der Methode wäre noch ergänzend anzuführen:

Sol-Säuremischung. Da in orientierenden Versuchen festgestellt worden war, dass das Gleichgewicht zwischen Säure und Sol in den Mischungen sich nicht sofort, sondern nach 2 bis 3 Tagen eingestellt hatte, gelangten die Mischungen erst 8 bis 14 Tage nach der Herstellung zur Untersuchung. Es wurden gleiche Teile Sol und Salzsäure zusammengegossen. In den Tabellen bedeutet n^{I}_{HCl} die Endnormalität der Salzsäure.

Die Viskositätsbestimmungen der Sol-Säuremischungen wurden im Ostwaldschen Viskosimeter (in einem Thermostaten 25° C) ausgeführt. Die Ausflussgeschwindigkeiten liessen sich auf eine Fünftelsekunde genau reproduzieren. In der Tabelle 7 bedeutet $\frac{t}{t_0}$ das Verhältnis der Ausflusszeiten, wobei t_0 den Wasserwert des Viskosimeters bei 25° angibt ($t_0 = 515^1/_5$ Sekunden. Wegen der genügenden Vergleichbarkeit der Werte konnte von einer Korrektur für das spezifische Gewicht der Solmischung abgesehen werden.

Die Berechnung der Messungen wurde genau so wie in den beiden vorausgegangenen Eiweissarbeiten (Frisch-Pauli-Valkó[1] und Pauli-Wit[2]) ausgeführt. Es wurde auch dieselbe Bezeichnungsweise gewählt. Die Werte für die reine Salzsäure wurden mit dem Index I, die der Sol-Säuremischung mit II und die darin auf das Sol entfallenden, mit III bezeichnet. Die Aktivitäten und Leitfähigkeiten der reinen Salzsäure wurden nicht gemessen, sondern für a_H und a^{I}_{Cl} die Werte von Noyes und Mac Innes und für K^{I}_{HCl} die von Kohlrausch verwendet. Dabei wurde $a^{\mathrm{I}}_H = a^{\mathrm{I}}_{Cl}$ angenommen. Gemessen wurden in den Sol-Salzsäuremischungen die Aktivitäten a^{II}_H, a^{II}_{Cl} und die Leitfähigkeit K^{II} (Solkonzentration und *HCl*-Zusatz sind bekannt). Die Normalität des Sols in der Mischung n^{III} ist in diesem Falle nicht gleich dem gebundenen e_H, weil das Sol vor dem Säurezusatz schon eine bestimmte *Cl*-Normalität $n^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Sol}\,Cl}$ hatte. Daher ist für $n^{\mathrm{III}} = n^{\mathrm{I}}_{HCl} - n^{\mathrm{II}}_{HCl} + n^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Sol}\,Cl}$ und für den *Cl*-Aktivitätskoeffizienten des Sols in der Mischung

$$f a^{\mathrm{III}}_{Cl} = \frac{a^{\mathrm{III}}_{Cl}}{n^{\mathrm{I}}_{HCl} + n^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Sol}\,Cl} - n^{\mathrm{II}}_{HCl}}$$

zu setzen. Da der Wert für U_{Koll} nicht bekannt war, wurde nicht die Knoduktivität (der leitfähigkeitsaktive Ionenanteil), sondern die Leitfähigkiet in Fig. 5 aufgetragen.

[1] Biochem. Zeitschr. **164**, 401 (1925).

[2] Biochem. Zeitschr. **174**, 308 (1926).

A. Versuche mit *HCl*.

In den folgenden Tabellen 4 bis 7 sind die Werte für die *H*- und *Cl*-Aktivitäten, die Leitfähigkeiten und die Viskositäten der Mischungen des Sols II mit *HCl* angegeben, aus denen die Werte für c_H gebunden und a_{Cl}^{III}, die auf das Sol nach Abzug der *HCl* entfallende *Cl*-Aktivität, berechnet sind. Die Leitfähigkeiten der neben dem Sol vorhandenen freien Säure wurde aus a_H^{II} mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten von Noyes und der Leitfähigkeitskoeffizienten von Kohlrausch ermittelt.

Tabelle 4. Sol II. (0·504% Al_2O_3 + *HCl*; *H*-Aktivitäten.

n_{HCl}^{I}	π = EMK in Volt	a_H^{II}	c_H gebunden
0·000	0·6085	$2·55 \cdot 10^{-6}$	—
0·005	0·5107	$1·23 \cdot 10^{-4}$	$4·88 \cdot 10^{-3}$
0·01	0·4464	$1·57 \cdot 10^{-3}$	$8·41 \cdot 10^{-3}$
0·02	0·4092	$6·86 \cdot 10^{-3}$	$12·8 \cdot 10^{-3}$
0·03	0·3913	$1·40 \cdot 10^{-2}$	$14·7 \cdot 10^{-3}$
0·04	0·3803	$2·16 \cdot 10^{-2}$	$15·7 \cdot 10^{-3}$
0·05	0·3727	$2·92 \cdot 10^{-2}$	$16·6 \cdot 10^{-3}$
0·06	0·3664	$3·74 \cdot 10^{-2}$	$16·6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5. Sol II. (0·504% Al_2O_3) + *HCl*.

Cl-Aktivitäten					Aktivitäts-koeffizienten	
n_{HCl}^{I}	EMK in Volt	a_{Cl}^{II}	$n_{Cl}^{III} \cdot 10^3$	$a_{Cl}^{III} \cdot 10^3$	a_{Cl}^{II}	fa_{Cl}^{III}
0·000	0·1562	$1·26 \cdot 10^{-3}$	3·9	1·26	0·323	0·323
0·005	0·1280	$3·85 \cdot 10^{-3}$	8·78	3·73	0·433	0·425
0·01	0·1122	$7·20 \cdot 10^{-3}$	12·31	5·63	0·518	0·457
0·02	0·0953	$1·41 \cdot 10^{-2}$	16·7	7·24	0·59	0·434
0·03	0·0844	$2·17 \cdot 10^{-2}$	18·6	7·7	0·640	0·414
0·04	0·0766	$2·95 \cdot 10^{-2}$	19·6	7·9	0·672	0·403
0·05	0·0706	$3·74 \cdot 10^{-2}$	20·5	8·2	0·694	0·400
0·06	0·0655	$4·58 \cdot 10^{-2}$	20·5	8·4	0·717	0·410

Tabelle 6. Sol II. (0·504% Al_2O_3) + *HCl*; Leitfähigkeiten.

n_{HCl}^{I}	$K^{II} \cdot 10^{-4}$	$K_{HCl}^{II} \cdot 10^{-4}$	$K^{III} \cdot 10^{-4}$
0·000	1·931	—	1·931
0·005	6·518	0·524	5·994
0·01	17·28	6·715	10·56
0·02	46·12	29·89	16·23
0·03	78·62	62·71	15·91
0·04	114·8	98·58	16·2
0·05	151·6	135·1	16·5
0·06	189·7	174·5	15·2

Tabelle 7.

Sol II. $(0{\cdot}504\,\%\ Al_2O_3) + HCl$; relative Reibungen $t = 25°$ C.

n^{I}_{HCl}	t in 0·2 sec	$\frac{t}{t_0} = n$	
0·000	588·5	1·143	
0·005	565·5	1·098	
0·01	560	1·087	
0·02	555·5	1·079	
0·03	556·5	1·081	
0·04	555	1·078	
0·05	561	1·089	
0·06	571	1·109	
0·08	584	1·134	
0·1	638	1·239	Spur einer Trübung in der Aufsicht. Durchsicht klar.
0·125	650	1·263	Zarte Trübung in der Aufsicht. Durchsicht klar.
0·25	982 bis 996 steigend	1·934	

Als unmittelbares Ergebnis dieser Versuche darf zunächst bezeichnet werden, dass an die Solteilchen eine starke, anfangs rasch dann nur wenig zunehmende Bindung mit steigendem Säurezusatz erfolgt, die ihren Grenzwert annähernd zwischen 5 bis $6 \cdot 10^{-2}$ norm. HCl-Zugabe erreicht. Dieses Verhalten ergibt sich nicht allein aus dem Gange der H-Bindung, sondern wird im wesentlichen auch durch den Verlauf der auf das Solchlorid entfallenden Leitfähigkeit K^{III} und Cl-Aktivität a^{III}_{Cl} bestätigt (Fig. 4).

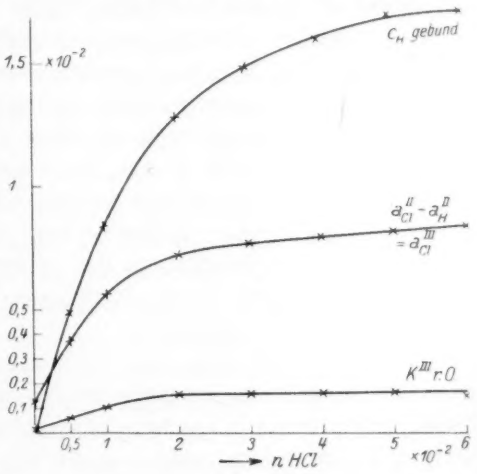


Fig. 4.

Der Gehalt von Sol II an Al beträgt nach der Verdünnung fast genau 0·1 m. Sein analytischer Chlorgehalt $3{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ normal. Würde das gesamte Al im Säureüberschuss durch vollständige Peptisation in $AlCl_3$ überführbar sein, so müsste fast $300 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl (genauer $296{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$) gebunden werden. In Wirklichkeit wird nur $16{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ HCl aufgenommen,

d. i. rund $^1/_{18}$ der dem gesamten Aluminium äquivalenten Menge. Bei diesem Verhältnis wird der Solcharakter auch in Säureüberschuss vollständig gewahrt bleiben, wie dies auch die in höherem Säuregehalt erfolgende Erstarrung des Sols anzeigt. Diese Gelbildung tritt erst bei 0·25 bis 0·5 norm. *HCl*-Zusatz ein, also weit oberhalb (bei 5 bis 10mal grösserem Säurezusatz) des untersuchten Bereiches, in dem die Grenzwerte der Säurebindung, der Konstanz der Solleitfähigkeit sowie des Aktivitätskoeffizienten bereits praktisch erreicht sind.

Der Stillstand der Säureaufnahme in einem weiten Gebiete steigenden Säurezusatzes, nach anfänglich vollständiger Bindung und die Tatsache, dass nur etwa 6% des vorhandenen *Al*-Hydroxyds mit Säuren reaktionsfähig sind, scheint uns dafür zu sprechen, dass das *Al*-Hydroxyd in zweifacher Form vorliegt. Zum kleinen Teil nimmt es Säure leicht auf, im überwiegenden Anteil ist es von Säure schwer angreifbar, wie sich auch daraus ergibt, dass das Gel erst in kochender konzentrierter *HCl* zur Auflösung gebracht werden kann.

Das Bestehen von zwei Typen des *Al*-Hydroxyds in unserem Sol liesse sich auch mit seiner Genese in guten Einklang bringen. Wie erwähnt wird dasselbe durch Peptisation von *Al*-Hydroxyd mit überschüssigem $AlCl_3$ unter stundenlangem Kochen hergestellt. Unter diesen Umständen werden erfahrungsgemäss vollständig gealterte, schwer in Säuren lösliche Anhydroformen der Oxyde gebildet. Sie bilden den Kern (Neutralteil) der Solteilchen, der an der Oberfläche mit dem ionogenen *Al*-Oxychlorid (oder anologen Formen) mehr oder minder bedeckt ist. Wenn nun das peptoide Sol zur Entfernung der überschüssigen Elektrolyte einer fortlaufenden Dialyse unterworfen wird, so wird zugleich durch Hydrolyse aus einem Teil des dem Neutralkern aufgelagerten Oxychlorids das entsprechende, seiner Entstehung in der Kälte gemäss, durch Säurezusatz leicht wieder zum Chlorid reversible Hydroxyd gebildet.

Unter Zugrundelegung des bei Säurezusatz maximal verschwundenen *H* hat sich die Gesamtladung in unserem Sol dabei rund verfünffacht, ein Optimum, das dann in einem weiten Konzentrationsbereich der Säure ungeändert bleibt. Diese Vervielfachung der Ladung ist durchaus mit Erfahrungen in Übereinstimmung, die bei Untersuchungen des entgegengesetzten Vorganges, nämlich der Ladungsabnahme durch die Membranhydrolyse während einer weitgehenden Dialyse, gewonnen wurden. So konnten Pauli und Walter[1]) durch extreme

[1]) Kolloidchem. Beihefte **17**, 256 (1923).

Dialyse eines hydrolytoiden Soles (Eisenoxydsol) die Gesamtladung auf rund $^1/_5$ herabsetzen. Weitere entsprechende Beispiele aus den Arbeiten von Pauli und Rogan[1]) und N. Kühnl-Pauli[2]) finden sich in der letzteren Arbeit (loc. cit. S. 333) zusammengestellt.

Der Zunahme der Gesamtladung entspricht ein Anstieg der auf das Sol entfallenden Leitfähigkeit K^{III}. Dieser ist überraschend gross und erreicht bei 0·02 norm. *HCl*-Zusatz seinen Höhepunkt mit rund dem Achtfachen des Ausgangswertes, während in diesem Punkte die Gesamtladung des Sols auf das Vierfache gestiegen ist. Bei weiterem Säurezusatz wächst diese Solladung auf das Fünffache der ursprünglichen, dagegen bleibt die Leitfähigkeit konstant. Vermehrung der Ladung und Inaktivierung derselben für die Leitfähigkeit halten sich nunmehr offenbar das Gleichgewicht. Dem anfänglichen Ladungs- und Leitfähigkeitsanstieg entspricht ein merkliches Wachsen des Aktivitätskoeffizienten des Sols (in bezug auf *Cl*) bis ungefähr 0·02 *HCl* mit anschliessendem sanften Abstieg. Die ausserordentliche Diskrepanz zwischen Leitfähigkeits- und Ladungserhöhung wäre bei ungeänderten Solteilchen nur durch eine beträchtliche Zunahme des Leitfähigkeitskoeffizienten trotz der steigenden Konzentration der Gegenionen des Sols zu verstehen, während nach allen Erfahrungen eine Abnahme desselben mit der wachsenden Konzentration zu erwarten ist. Für das Bestehen eines so anomalen Ganges des Leitfähigkeitskoeffizienten liegt jedoch nicht der geringste Anhaltspunkt vor.

Nimmt man dagegen an, dass mit dem Säurezusatz eine Abspaltung von kleineren (vielleicht iondispersen) Partikeln von den Solteilchen erfolgt, dann würde sich der anfänglich starke Anstieg der Leitfähigkeit und die Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten verstehen lassen. Denn nun würde mit der zunehmenden Konzentration infolge Zunahme der Teilchenzahl eine Abnahme der mittleren Wertigkeit einhergehen. Erst wenn dieser Vorgang genügend zurücktritt, können sich die Inaktivierungsvorgänge im Gange der Leitfähigkeit und *Cl*-Aktivität, wenn auch verdeckt durch die hinzugekommenen, genügend aktiv bleibenden feindispersen Solanteile, merkbar machen und schliesslich zur Solerstarrung führen. Diese vorläufige, durch weitere Versuche noch zu prüfende Annahme liesse sich auch mit der aus der Restleitfähigkeit im Titrationsminimum sich ergebenden Schlussfolgerung in Beziehung bringen, dass sich neben der Säure auch nicht

[1]) Kolloidzeitschr. **35**, 3 (1924).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **20**, 319 (1925).

kolloides *Al*-Salz am Gleichgewicht mit dem Kolloidelektrolyten beteiligen muss. Sie würde auch mit der deutlichen anfänglichen Abnahme der Solviskosität (bis etwa zu 0·02 norm. *HCl*-Zusatz, Tabelle 7) und vor allem mit den im folgenden besprochenen Beobachtungen bei Zusatz von H_2SO_4 in Übereinstimmung sein.

B. Versuche mit H_2SO_4.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeit des Sols mit steigender H_2SO_4 Konzentration wurde dieselbe Methode wie bei den Sol-*HCl*-Mischungen angewendet. Nur lag hier der untersuchte Konzentrationsbereich tief unterhalb der bei *HCl* erreichten, da im ersten Falle schon bei $6 \cdot 10^{-3}$ norm. H_2SO_4 das Sol nach 12 Stunden, wenn auch durch Schütteln wieder reversibel (Thixotropie, H. Freundlich), erstarrte. Da die H_2SO_4-Konzentrationen sehr gering waren, wurden bei der Berechnung der Leitfähigkeit der freien Säure ($K^{II}_{H_2SO_4}$ betrug $3 \cdot 10^{-6}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ r. O., also sehr wenig gegen die Solleitfähigkeit) aus der *H*-Aktivität nach der Formel $K = a^{II}_H \frac{f\mu}{fa} \cdot 430$, die Werte $\frac{f\mu}{fa} = 1$ und $a^{II}_H = c_{H_2SO_4}$, $c_{H\,geb} = n^{I}_{H_2SO_4} - a^{II}_H$ gesetzt.

In Tabelle 3 bis 10 folgen die Daten für die *H*-Aktivitäten, Leitfähigkeiten und Viskositäten der Sol-H_2SO_4-Mischungen.

Tabelle 8. Sol II. (0·504% Al_2O_3) + H_2SO_4; *H*-Aktivitäten.

$n^{I}_{H_2SO_4}$	EMK in Volt	a^{II}_H	c_H gebunden
0·0000	0·6085	$2{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$	—
0·0005	0·5785	$8{\cdot}29 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$
0·001	0·5616	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
0·002	0·5399	$3{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$
0·003	0·5299	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}94 \cdot 10^{-3}$
0·004	0·5214	$7{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$
0·005	0·5144	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}89 \cdot 10^{-3}$
0·006	0·5073	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}86 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9. Sol II. (0·504% Al_2O_3) + H_2SO_4; Leitfähigkeiten.

$n^{I}_{H_2SO_4}$	$K^{II} \cdot 10^4$	$K^{II}_{H_2SO_4}$	$K^{III} \cdot 10^4$
0·0000	1·907	—	1·907
0·0005	2·017	$3{\cdot}56 \cdot 10^{-6}$	1·981
0·001	2·172	$7{\cdot}91 \cdot 10^{-6}$	2·093
0·002	2·696	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$	2·532
0·003	3·275	$2{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$	3·030
0·004	3·881	$3{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$	3·538
0·005	4·342	$4{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	3·887
0·006	4·725	$5{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$	4·128

Tabelle 10.

Sol II (0·504% Al_2O_3) + H_2SO_4; relative Reibungen; $t = 25°$ C.

$n^{I}_{H_2SO_4}$	$t \cdot 0{\cdot}2$ sec	$\frac{t}{t_0} = n$	
0·0000	588·5	1·143	
0·0005	586·5	1·139	schwache Zunahme der Trübung in der Aufsicht
0·001	586·5	1·139	
0·002	586·5	1.139	
0·003	586·5	1·139	
0·004	593·5	1·152	
0·005	229 bis 914·5 abnehmend		↓
0·006	erstarrte nach längerem Stehen, durch Schütteln wieder verflüssigbar		

Gegenüber dem groben Schwellenwert von $6 \cdot 10^{-3}$ norm. H_2SO_4 zeigt die empfindlichere Viskosimetrie (Tabelle 10) die Neigung zur Erstarrung schon bei $5 \cdot 10^{-3}$ norm. H_2SO_4 an, wenn also der analytische *Cl*-Gehalt (des in diesen Versuchen halbverdünnten Sols II) eben überschritten ist. Mit dem steigenden H_2SO_4-Zusatz stellt sich auch eine schwache Trübungszunahme in den betreffenden Solproben ein. Alle diese Erscheinungen verweisen sehr deutlich auf die weitgehende Inaktivierung der zugesetzten SO_4-Ionen, die sich auch unmittelbar, bis auf einen wohl nicht kolloiden Rest, aus der Titration mit Ag_2SO_4 ergeben hat.

Vergleichen wir nun etwa Solmischungen mit der gleichen Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ norm. *HCl* bzw. H_2SO_4, so ermittelt sich in beiden Fällen aus den potentiometrischen Messungen die gleiche, nahezu vollständige *H*-Bindung ($4{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$ norm., Tabelle 4 bis 8). Es haben sich somit in beiden Fällen die positiven Gesamtladungen etwas mehr als verdoppelt. Die durch das sonstige Verhalten angezeigte Inaktivierung der SO_4-Ionen müsste bei sonst ungeänderten Solteilchen zumindest eine nennenswerte Erhöhung der Solleitfähigkeit über den Ausgangswert ausschliessen. (Die etwa von vornherein vorhandene Beimengung von molekulardispersem *Al*-Oxysalz könnte das Ergebnis nur um wenige Prozente ändern.) In Wirklichkeit finden wir bei Zugabe von 0·005 norm. H_2SO_4 einen Anstieg der Leitfähigkeit auf nahe das Doppelte des Ausgangswertes, was ohne Neubildung leitfähigkeitsaktiver Anteile in der Lösung unverständlich bleiben würde.

Wir werden also auch bei H_2SO_4-Zusatz eine Ablösung von feindispersen Teilen von der Soloberfläche in Betracht ziehen müssen, wohl in erster Linie mit *Cl* als korrespondierenden Ionen. Dieser Vorgang wäre jedoch bei dem stark inaktivierenden H_2SO_4-Zusatz

weniger ausgiebig zu erwarten, als bei *HCl*-Zugabe, welche auch, namentlich in dem Bereiche von 0·005 norm. *HCl*, nur mit einer mässigen Inaktivierung der *Cl*-Ionen durch die Solteilchen einhergehen würde. Das Ergebnis müsste dann bei *HCl*-Zusatz ein weit höherer Leitfähigkeitsanstieg sein als bei H_2SO_4-Zusatz. In der Tat ist er im ersten Falle rund doppelt so gross als im zweiten. So darf man auch in den Versuchen mit H_2SO_4 eine Stütze für die noch weiter zu prüfende Annahme erblicken, dass der Säurezusatz eine teilweise Ablösung oberflächlicher, ionogen wirkender Solanteile bewirkt. Entsprechend der geringen Ausgiebigkeit des Vorganges bei H_2SO_4-Zusatz ist hier auch die anfängliche Viskositätsabnahme eben nur angedeutet (Tabelle 10).

Nach der grossen Differenz in den Leitfähigkeiten der Solmischungen mit 0·005 norm. *HCl* und mit 0·005 norm. H_2SO_4, wird man, bei dem geringen Beweglichkeitsunterschiede von SO_4 und *Cl* und bei der gleichen *H*-Bindung, den mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten im ersten Falle um rund ein Drittel grösser einsetzen müssen als im zweiten. Macht man bei dem symbaten Gang von Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten die Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten in den beiden Solmischungen in einem ungefähr analogen Verhältnis stehen wie ihre Leitfähigkeitskoeffizienten, so würde man auf $fa^{III} = 0{\cdot}26$ für 0·005 norm. H_2SO_4 + Sol schliessen ($fa^{III}_{Cl} = 0{\cdot}425$, Tabelle 5). Doch ist zu beachten, dass es sich hier um einen mittleren Aktivitätskoeffizienten nicht nur für eine Mischung von SO_4 und *Cl*-Ionen handelt, sondern auch höchstwahrscheinlich um ein Nebeneinander von positiven Ionen stark auseinandergehender Wertigkeit.

Berücksichtigt man die Möglichkeit einer Abspaltung feindisperser Anteile bei dem untersuchten *Al*-Oxydsol, dann sind die mitgeteilten Beobachtungen mit dem verschiedenen Verhalten von Eiweisskörpern im Säureüberschuss, welche einen steilen Abstieg der Aktivität und Konduktivität erkennen lassen unschwer zu vereinigen. Im letzten Falle sind eben die Kräfte, welche den ammoniumartig reagierenden *N* im grossen Molekül zusammenhalten, fest genug, um unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Absprengung von ionischen Anteilen hintanzuhalten. Auf den Umstand, dass bei den Proteinsalzen noch Umlagerungen oder anderweitige sekundäre Veränderungen im Molekül die Inaktivierung im Säureüberschuss begleiten, und ihren jähen Abfall bis zur Koagulation begünstigen, ist schon wiederholt bei anderer Gelegenheit[1]) hingewiesen worden.

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenfassungen von Pauli, Eiweisskörper und Kolloide, J. Springer, Wien 1926, sowie Eiweisskörper und Säuren, Kolloidzeitschr. **40**, 185 (1926).

3. Verdünnung.

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit, Chloraktivität und Hydrolyse von der Verdünnung festzustellen, wurde ein Sol (III) von sehr hoher *Cl*-Konzentration verwendet. Die Leitfähigkeiten und *Cl*-Aktivitäten konnten bis zur 256fachen Verdünnung gemessen werden.

Die *Cl*-Aktivität wurde hier nicht mit der Kalomelelektrode, welche nur bis zu einer *Cl*-Aktivität von $1 - 2 \cdot 10^{-3}$ norm. brauchbare Werte liefert, sondern mit der *Cl*-Silberelektrode bestimmt unter Verwendung der von Noyes und Ellis[1]) angegebenen Form.

Ein Platindraht von der Dicke 0·2 mm und der Länge 10 cm wird am Ende eines dünnen schwerschmelzbaren Glasrohres eingeschmolzen, dann zu einer Spirale von dem äusseren Durchmesser 3 mm eingerollt und in konzentrierter Salpetersäure ausgekocht. Hierauf werden die Spiralen in einer *KCN-Ag*-Lösung elektrolytisch bei der Stromdichte von 0·006 Ampère pro cm² durch 4 Stunden versilbert. Dann werden sie 2 Tage lang mit häufig gewechseltem Leitfähigkeitswasser gewaschen und mit einer Paste von gewaschenem Silberoxyd (durch Suspension von Silberoxyd in Wasser hergestellt) überzogen. Die Zwischenräume der Spirale sowie der Hohlraum sind dabei mit Ag_2O vollständig auszufüllen. Die Spiralen müssen nun im Trockenschrank getrocknet und dann in einem breiten Verbrennungsrohr 4 Stunden lang auf 400—500° erhitzt werden, wodurch das schwarz-braune Silberoxyd zu einer weissen porösen Masse von reinem Silber reduziert wird. Schliesslich chloriert man in einer 0·75 normalen Salzsäure 5 Stunden lang bei 0·004 Ampère. Die so chlorierten Spiralen waren nicht rein weiss, sondern grau (Abscheidung von Ag_2O). Deshalb wurden sie später bei geringerer Stromstärke (0·001 Ampère, 16 Stunden) chloriert. Nach der Chlorierung wurden die Elektroden noch einen Tag mit gewechseltem Leitfähigkeitswasser gewaschen. Die Glasröhren, in denen die Spiralen eingeschmolzen waren, wurden nun mit Quecksilber beschickt und durch einen durchbohrten Kautschuckstopfen in ein Elektrodengefäss getaucht, das eine der Kalomelelektrode ähnliche Form hatte. Die Elektroden 1—3 stimmten mit 0·01 norm. *KCl* gefüllt auf 0·1 — 0·3 Millivolt überein, sie dienten zu den Messungen; Elektroden mit herausfallenden Werten wurden verworfen.

Zunächst wurde das Potential der *Cl*-Silberelektrode mit 0·01 norm. *KCl* gegen die Bezugselektrode gemessen, welches mit den Elektroden 1—3 den Mittelwert 60·8 Millivolt aufwies. Wenn man zu diesem Potential noch das der $AgCl + 0{\cdot}01$ norm. *KCl*-Elektrode gegen die $Hg_2Cl_2 + 0{\cdot}01$ norm. *KCl*-Elektrode, welches 45 Millivolt beträgt (Ostwald-Drucker, Messungen usw.), addiert, so erhält man das bekannte Potential von 105·8 Millivolt der 0·1 norm. gegen die 1 norm. Kalomelelektrode.

Es wurde bei allen *Cl*-Aktivitätsbestimmungen im Sol das Potential der *Cl*-Silberelektrode gegen die 1 norm. Kalomelbezugselektrode gemessen, dann 45 Millivolt addiert, wodurch man das Potential einer Sol-Kalomelelektrode gegen die Kalomelbezugselektrode erhielt und daraus auf die bekannte Weise die *Cl*-Aktivität abgeleitet.

Mit diesen Elektroden konnten im Sol noch *Cl*-Aktivitäten von $2 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden. Allerdings war hier die Genauigkeit nur mehr $\pm 1{\cdot}5$ Millivolt und zwar lediglich infolge der geringen Empfindlichkeit des damals nur verfügbaren Kapillarelektrometers. Bei den höheren Konzentrationen betrugen die Schwankungen nie mehr als $\pm 0{\cdot}5$ Millivolt. Als Zwischenflüssigkeit wurde eine gesättigte *KCl*-Lösung verwendet.

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 2533 (1917).

Die H-Aktivität liess sich sehr gut messen, ebenso die Leitfähigkeit. Beide änderten sich nicht mit der Zeit, das Gleichgewicht stellte sich sofort nach der Verdünnung ein.

Aus der H-Aktivität wurde ebenso wie bei der Säurebindung die Leitfähigkeit der freien Salzsäure berechnet und von der gemessenen abgezogen. Da praktisch in der freien Salzsäure $a_H = a_{Cl}$ ist, wurde von der gesamten Cl-Aktivität die der H-Ionen abgezogen und so die Cl-Aktivität des Sols erhalten. In Tabelle 11 und 12 folgen nun sämtliche Daten der Verdünnungsreihe.

Tabelle 11.
Sol III; Leitfähigkeiten und H-Aktivitäten.

Verdünnung	$K^{II} - K_{H_2O} \cdot 10^5$	$a_H \cdot 10^5$	$K_{HCl} \cdot 10^5$	$K^{II} - K_{H_2O} - K_{HCl} \cdot 10^5$	Äquivalentleitfähigkeit des reinen Sols	$n_{Cl} - a_H$
1	403·2	5·88	2·51	397·7	54·82	$725{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
2	218·9	5·64	2·40	216·5	59·74	$362{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$
4	119·5	5·39	2·30	117·2	64·75	$181{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$
8	66·3	4·90	2·09	64·2	71·13	$902{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
16	37·4	4·35	1·85	35·55	79·11	$449{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
32	20·73	4·02	1·71	18·91	84·85	$222{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$
64	11·36	3·35	1·43	10·34	91·0*	$110{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$
128	6·4	2·69	1·15	5·25	97·17	$54{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$
256	3·6	1·89	0·81	2·79	105·4	$26{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$
512	2·1	1·25	0·53	1·57	121·4	$12{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 12.
Sol III; Cl-Aktivität.

Verdünnung	EMK. Volt	$a_{Cl} \cdot 10^4$	$a_{Cl} - a_H \cdot 10^4$	Äquivalent Cl-Aktivität des reinen Sols 10^4	U ber.	fa_{Cl}
1	0·0327	281	281	281	66·1	0·387
2	0·0498	143	142	284	68·5	0·392
				(301) [1]		
4	0·0645	80·1	79·6	318·2	71·9	0·440
8	0·0791	44·9	44·4	355·3	72·2	0·492
				(348)		
16	0·0953	23·6	23·2	370·6	77·8	0·516
32	0·1112	12·6	12·2	390·3	78·3	0·547
				(394)		
64	0·1263	6·92	6·58	421·5	76·0*	0·598
128	0·1405	3·94	3·67	469·9	73·4	0·679
				(452)		
256	0·155	2·22	2·03	483·8	62·0	0·767

[1]) Die eingeklammerten Werte sind gemessene, die darüberstehenden graphisch korrigierte.

Das unmittelbare Ergebnis der Messungen ist die Feststellung des Ganges der *H*- und *Cl*-Aktivitäten, sowie der Leitfähigkeiten bei der Verdünnung, welche in den Tabellen und den Figuren 5 und 6 dargestellt sind.

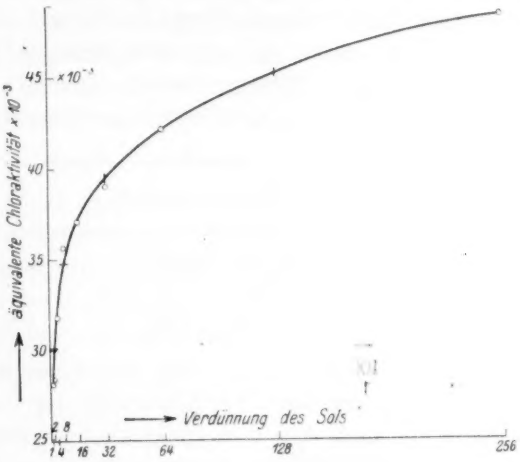


Fig. 5.

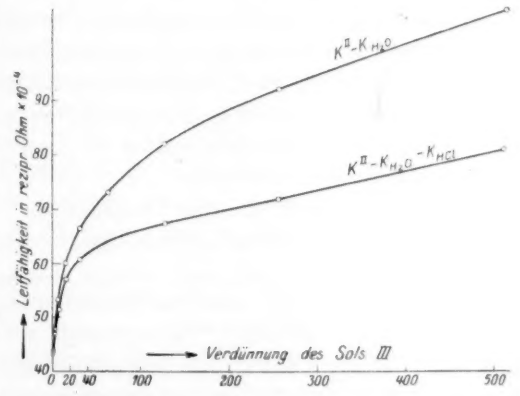


Fig. 6.

Die durch die Verdünnung in einem Sol bewirkten Änderungen müssen im Sinne der Ausführungen von Pauli-Valkó vom Standpunkte der modernen Elektrolyttheorie betrachtet werden. Es handelt sich um immerhin recht verwickelte Verhältnisse, welche noch an zahlreichen verschiedenen Fällen studiert werden sollen. Bei unserem Beispiel (Sol III) liegt ein *Al*-Oxydsol mit einem relativ hohen mittleren Aktivitätskoeffizienten ($fa_{Cl}^{III} = 0.387$) vor. Andere Beispiele finden sich in den folgenden Untersuchungen am Thoroxydsol (Pauli-Peters).

In unserer Versuchsreihe am Sol III ergaben sich bei der Verdünnung folgende Verhältnisse:

1. Die Hydrolyse zeigte die zu erwartende starke Abhängigkeit von der Solkonzentration. Die *H*-Aktivität sank bei der Verdünnung auf das 512fache nur auf $^1/_6$ des Ausgangswertes. Man kann bei der anfänglichen Verdünnung des Sols geradezu von einer Pufferung desselben in bezug auf a_H durch die starke Hydrolyse sprechen, da die *H*-Aktivität bei der Verdünnung auf das Achtfache nur um 15 % abnahm.

2. Über die Abspaltung von anderen Elektrolytanteilen mit der Verdünnung ergab ein Titrationsversuch mit Ag_2SO_4 im konzentrierten und im fünffach verdünnten Sol, dass die Leitfähigkeit im Minimum, welche nach den obigen Ausführungen ein Mass der nichtkolloiden Elektrolytbestandteile im Solchlorid bildet, im konzentrierten Sol 5%, im verdünnten Sol 4·7% beträgt. Darüber belehrt die beistehende kleine Übersicht, welche die in bezug auf HCl korrigierten Werte in Klammern enthält, die zur Berechnung dienen müssen.

	$K^1 \cdot 10^5$ im Anfang	$K^2 \cdot 10^5$ im Anfang	Proz. Restleitfähigkeit von K^1
Sol III	400·2 (397·7)	22 (19·5)	4·9
Sol III auf das Fünffache verdünnt .	91 (88·8)	6·4 (3·2)	4·7

Bei der Verdünnung findet also keine relative Vermehrung wahrscheinlich sogar eine Verminderung der (neben HCl) abgespaltenen Elektrolyte statt, wie dies auch erwartet werden kann.

3. Es zeigt sich ferner eine starke Steigerung der äquivalenten Leitfähigkeit und äquivalenten Cl-Aktivität mit der Verdünnung des Sols, deren Gang sich aus den aufgetragenen (Fig. 5 und 6) Werten von $k_{III} \cdot V$ und $a_{Cl}^{III} \cdot V$ ersehen lässt. Hierfür muss vor allem die starke Zunahme der Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten infolge der sinkenden ionalen Konzentration und auch bis zu einem gewissen Grade die Ladungsabnahme der Solteilchen durch die Hydrolyse in Betracht gezogen werden.

4. Dass es sich bei der Verdünnung um ein im wesentlichen reversibles Gleichgewicht handelt, dafür spricht der folgende Versuch:

Sol I wurde auf das siebenfache Volumen verdünnt; dabei stieg seine Äquivalentleitfähigkeit um 33%, dann wurde das Sol fast auf das ursprüngliche Volumen eingeengt (das Volumen wurde durch Wägung ermittelt) und die Aquivalentleitfähigkeit hatte praktisch wieder den ursprünglichen Wert angenommen.

Ursprüngliche Leitfähigkeit von Sol I	Leitfähigkeit bei siebenfacher Verdünnung × 7	Leitfähigkeit nach dem Einengen, bezogen auf das ursprüngliche Volumen
$1{\cdot}94 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-4}$

5. Man kann auf Grund der klassischen Theorie, indem nämlich 1. die Abweichungskoeffizienten der Kolloidionen und Gegenionen nicht

getrennt und 2. Aktivitätskoeffizienten und Leitfähigkeitskoeffizienten gleich gesetzt werden ($fa = f\mu = \alpha$), zu Werten für die Kolloidionenbeweglichkeit gelangen, und deren anomaler Gang in hohen Verdünnungen (Tabelle 12) noch weiterer Untersuchung bedarf.

Wie die Beziehungen der Kolloidionenbeweglichkeit vom Standpunkte der modernen Elektrolyttheorie zu behandeln sind, ist bei früherer Gelegenheit (Pauli-Valkó l. c.) dargestellt worden. Die Leitfähigkeit eines reinen positiven Sols wäre darnach

$$K = (v_\infty^g \cdot f_\mu^g + u^{\text{Koll}}) \cdot c \ldots, \tag{1}$$

worin c die Konzentration der ionogenen Moleküle in unserem Falle des für *HCl* und die Elektrolytbeimengungen korrigierten analytischen *Cl* im cm³, u^{Koll} die beobachtete Kolloidbeweglichkeit und v_∞^g die Beweglichkeit des Gegenions bei unendlicher Verdünnung, f_μ^g dessen Leitfähigkeitskoeffizienten bedeutet. Daraus ergibt sich

$$f_\mu^g = \frac{\frac{k}{c} - u_{\text{Koll}}}{v_\infty^g}. \tag{2}$$

An unserem Sol III wurde nun die Kolloidbeweglichkeit nach einer einwandfreien Methode (Engel-Pauli[1]) zum Unterschiede von dem nach der klassischen Theorie berechneten Wert $u = 66$ (Tabelle 12) mit $U = 36$ ($t = 25°$ C) bestimmt, so dass hier zum ersten Male eine Angabe über den Leitfähigkeitskoeffizienten f_μ^g möglich ist[2]).

($k^{\text{III}} = 397{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ r. O., $c = 725 \cdot 10^{-7}$ norm., $v_\infty^{Cl} = 76$, $u_{\text{Koll}} = 36$).

Daraus ergibt sich nach Formel (2) im unverdünnten Sol III $f_\mu^{Cl} = 0{\cdot}24$. Bestimmungen solcher Art werden für die weiteren Untersuchungen in der hier eingeschlagenen Richtung von grosser Bedeutung sein.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode der Herstellung von *Al*-Oxydsol angegeben, nämlich die der Peptisation von frisch entstehendem reinsten $Al(OH_3)$, welches unter Zersetzung von Wasser mittels amalgamiertem *Al* in kochender $AlCl_3$ Lösung gebildet wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 247 (1927).

[2]) Da c das analytische *Cl* bedeutet, so handelt es sich um analytische oder Bruttokoeffizienten (Lewis-Randall). — Eine Korrektur von c unter Berücksichtigung der vorhandenen (besonderer Überführungsversuch!), dem Grade nach unbekannten Assoziation im Sinne von Bjerrum (Kgl. Dän. Akad. d. Wissensch. mathem. physik. Kl. VII, 9, 1926) würde zur Kenntnis von effektiven Koeffizienten führen.

2. Der durch konduktometrische Fällungstitration erhaltene *Cl*-Gehalt stimmt vollständig mit dem analytischen überein; d. h. das gesamte *Cl* ist durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen austauschbar.

3. Die Leitfähigkeit eines Sols mit verschiedenen Gegenionen ist nicht nur von der Wertigkeit und Beweglichkeit der Gegenionen, sondern auch von ihren spezifischen Eigenschaften abhängig.

4. Es wurde ein neues Verfahren angegeben mit Hilfe der Ag_2SO_4-Titration zu einem maximalen Wert für die Leitfähigkeit der neben dem Kolloidelektrolyten vorhandenen Elektrolyte zu gelangen.

5. Bei steigendem Säurezusatz findet durch die Kolloidteilchen eine Aufnahme von *H*-Ionen statt, die sich einem Grenzwert nähert. Neben diesem Vorgang wurde eine Abspaltung von iondispersen Teilchen wahrscheinlich gemacht.

6. Die Methode von Pauli-Matula (Pauli-Walter) zur Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit und *Cl*-Aktivität von der Verdünnung wurde verbessert 1. durch die Messung der *H*-Ionenkonzentration und Abzug der Leitfähigkeit und *Cl*-Aktivität der freien Salzsäure, die in höheren Verdünnungen nicht mehr zu vernachlässigen sind, 2. durch Einführung der *AgCl*-Elektrode, die noch Messungen bei *Cl*-Konzentrationen gestattet ($1 - 2 \cdot 10^{-4}$), wo die Kalomelelektrode bereits versagt.

7. Die Zunahme der Leitfähigkeit und *Cl*-Aktivität mit der Verdünnung wiesen keine beträchtliche Diskrepanz auf.

8. Es wurde unter Heranziehung des im Engel-Paulischen Überführungsapparate gewonnenen Wertes der Kolloidionenbeweglichkeit zum ersten Male die Grösse des Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions festgestellt.

Die Leitfähigkeit einiger mittelstarken Säuren in Methylalkohol und ihre katalytische Wirkung.

II. Mitteilung[1]).

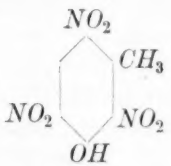
Von

Heinrich Goldschmidt, Erling Marum und **Leif Thomas**[2]).

(Eingegangen am 15. 8. 27.)

In der ersten Mitteilung sind die Leitfähigkeitsmessungen für Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure und Pikrinsäure in Methylalkohol enthalten. Ferner wurde darin die katalytische Wirkung von Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure bei der Esterbildung in diesem Lösungsmittel besprochen, sowie der Einfluss, den Wasserzusätze auf diese katalytische Wirkung ausüben. Dieser letzte Punkt wurde durch neue Versuche mit Pikrinsäure als Katalysator geprüft.

In dieser Mitteilung ist ein bisher noch nicht untersuchter Katalysator behandelt, nämlich das Homologe der Pikrinsäure, das Trinitro-*m*-kresol,



das auf seine Leitfähigkeit in Wasser und Methylalkohol untersucht wurde, sowie auf seine katalytische Wirkung bei der Esterbildung in Methylalkohol.

Ferner sollen hier Versuche über die katalytische Wirkung der Trichloressigsäure in Methylalkohol mitgeteilt werden. Während die Leitfähigkeitsverhältnisse dieser Säure schon früher untersucht waren, lagen bis jetzt keine Versuche in der obengenannten Richtung vor.

---

[1]) I. Mitteilung H. Goldschmidt und H. Aarflot, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 312 (1925).

[2]) Die Leitfähigkeitsmessungen sind von Herrn Dipl.-Ing. Thomas ausgeführt, die reaktionskinetischen Versuche von Herrn Dipl.-Ing. Marum.

Leitfähigkeitsmessungen an Trinitro-*m*-kresol.

Das Trinitrokresol wurde zum grössten Teil im Laboratorium aus *m*-Kresol (von Kahlbaum bezogen) dargestellt. Die Darstellung und Reinigung erfolgte nach den Angaben von Beilstein und Kellner[1] Nölting und Salis[2]) und Escales[3]). Die Reinheit des Präparates wurde durch Titration festgestellt. Der Schmelzpunkt 107—108° änderte sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus heissem Wasser nicht.

Die Leitfähigkeit des Trinitro-*m*-kresols in Wasser.

Der Körper löste sich in Wasser schwerer als Pikrinsäure, die Löslichkeit war nur ungefähr ein Drittel von der Pikrinsäure, während die Leitfähigkeit ungefähr dieselbe war.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit des Trinitrokresols im Wasser.

$v =$	80	160	320	640	1280	2560
I	341	356	367	368	371	369
II	338	355	365	368	371	370

Nach diesen Versuchen ist das Trinitrokresol gleich der Pikrinsäure in wässriger Lösung sehr stark dissoziiert. Wie aus den gleich zu besprechenden Versuchen in Methylalkohol hervorgeht, geht die Dissoziation darin sehr stark zurück, noch stärker, als dies mit Pikrinsäure der Fall ist. In Äthylalkohol geht die Leitfähigkeit gleichfalls stark unter die der Pikrinsäure herab. Die Resultate der letztgenannten Versuche sollen später veröffentlicht werden.

Die Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol.

Es war zunächst notwendig, das λ_∞ für das Trinitrokresol und seine Salze zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden einige Salze dieses Stoffes auf die Leitfähigkeit in Methylalkohol untersucht, das λ_∞ nach der $\sqrt[3]{}$-Formel berechnet und dieses mit den entsprechenden Werten für Pikrate verglichen. Von letzteren seien einige Bestimmungen, die erst in der letzten Zeit ausgeführt sind, weiter unten mitgeteilt. Sämtliche Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreien Methylalkohol.

[1]) Ann. **128**, S. 165.
[2]) Ber. **14**, 989 (1882).
[3]) Explosivstoffe **6**, 182.

Tabelle 2. Leitfähigkeit von Natriumtrinitrokresylat.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
I	44·9	53·5	61·2	67·5	73·5	77·7	81·5	84·7	87·0	95·1	96·6	96·4	96·2
II	45·3	53·6	61·3	67·7	73·3	77·6	81·5	85·1	87·0	95·1	97·9	96·4	
III	45·3	53·5	60·9	67·3	72·6	77·3	81·2	84·3	86·9	95·8	96·2	96·6	

Tabelle 3. Leitfähigkeit von Piperidiniumtrinitrokresylat.

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
I	51·5	61·2	70·6	78·3	85·1	90·5	94·6	97·8	111·3	110·2	110·2	110·3
II	51·5	60·9	70·1	78·1	84·8	90·1	94·2	97·2	110·5	110·2	109·3	

Da das Piperidiniumpikrat bisher noch nicht auf seine Leitfähigkeit in Methylalkohol untersucht war, wurden die entsprechenden Messungen vorgenommen.

Tabelle 4. Leitfähigkeit von Piperidiniumpikrat.

$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
I	53·9	64·1	73·4	81·4	88·3	93·6	98·1	100·9	114·4	114·8	(113·3)	114·6
II	53·9	64·1	73·7	81·4	88·2	93·6	98·0	100·9	114·4	114·7	(113·3)	

Bei Bestimmung der Leitfähigkeit des Anilinsalzes war zu berücksichtigen, dass das Trinitrokresol eine verhältnismässig schwache Säure ist. Es war daher eine wenn auch schwache Alkoholyse vorauszusehen. Daher wurde die Verdünnung nicht mit reinem Methylalkohol vorgenommen, sondern mit einer Anilinlösung. Der Anilinüberschuss (b) war konstant 0·1 norm. Zum Vergleich wurden auch zwei Versuchsreihen ohne Anilinüberschuss ausgeführt.

Tabelle 5. Leitfähigkeit des Phenyliumtrinitro-*m*-kresylates.

b	$v =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
0·1	I	46·2	55·0	63·3	70·1	75·8	80·2	83·3	85·4	97·4	96·1	94·3	95·8
0·1	II	46·0	54·8	63·1	69·8	75·4	79·8	82·9	85·4	96·8	95·7	94·9	
0·1	III	46·0	54·8	62·7	69·7	75·2	79·6	82·7	85·4	96·5	95·5	95·3	
0	I	44·6	52·4	59·3	64·9	69·3	73·0	76·0	78·2	—	—	—	
0	II	44·6	52·3	59·2	64·6	69·0	72·5	75·5	78·0	—	—	—	

Aus den Abweichungen in den Leitfähigkeiten mit und ohne Anilinzusatz lässt sich berechnen, dass die Affinitätsgrösse des Trinitrokresols von der Grössenordnung 10^{-5} sein muss, was auch mit den direkten Messungen stimmt.

Um nun den Unterschied zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten des Trinitrokresolions und des Pikrinsäureions zu finden, sind die λ_∞-Werte der drei untersuchten Salze zu vergleichen. Für Natriumpikrat ist der λ_∞-Wert schon früher gefunden worden[1]), ebenso für das Anilinsalz. Der Wert für das Piperidinsalz ist oben mitgeteilt.

Tabelle 6. Vergleich der λ_∞-Werte für Pikrate und Salze des Trinitro-*m*-kresols.

	Na	$C_6H_5NH_2$	$C_5H_{10}NH$
Pikrat	101·1	101·5	114·6
Trinitrokresylat	96·2	95·8	110·3
$\Delta =$	4·9	5·7	4·3

Der Wert 4·9 wurde als Differenz für die λ_∞ der beiden Säuren gewählt. Da für Pikrinsäure λ_∞ gleich 201·1 gefunden wurde, so ist für Trinitro-*m*-kresol

$$\lambda_\infty = 196{\cdot}2$$

gewählt worden.

Bevor die Leitfähigkeitsmessungen für die Säure selbst behandelt werden, seien noch die Messungen für Diäthyliumpikrat $(C_2H_5)_2NH$, $C_6H_3N_3O_7$ angeführt. Die Leitfähigkeit dieses Salzes ist bei später mitzuteilenden Untersuchungen von Bedeutung.

Tabelle 7. Leitfähigkeit des Diäthyliumpikrats.

$c =$	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160 bis 640	λ_∞ 320 bis 1280	λ_∞ 640 bis 2560	Mittel
I	58·0	67·6	76·5	83·9	90·2	95·4	99·4	102·0	115·0	115·1	113·2	115
II	58·1	67·5	76·6	83·9	90·1	95·4	99·5	102·0	115·0	115·5	113·2	

Es sei hier auf die im Verhältnis zu den Natriumsalzen grosse Wanderungsgeschwindigkeit des Piperidinium- und Diäthyliumions hingewiesen. Für das Piperidiniumion in Äthylalkohol ist schon früher Ähnliches beobachtet worden. Andererseits geht aus den oben mitgeteilten Versuchen wieder hervor, dass Natrium- und Anilinsalze nahezu gleiches λ_∞ besitzen, wie dies auch für Äthylalkohollösungen nachgewiesen wurde.

[1]) Aus Aarflot.

Zu den nun folgenden Versuchsreihen über die Leitfähigkeit des freien Trinitro-*m*-kresolz in wasserfreien und wasserhaltigen Methylalkoholen (Wassergehalt = n) ist zu bemerken, dass die Berechnung auf gleiche Weise erfolgte, wie in der Arbeit von Goldschmidt und Aarflot[1]), indem nach N. Bjerrum der wahre Dissoziationsgrad α aufgesucht und daraus die wahre Affinitätskonstante K_0 nach der Formel

$$-\log K_0 = -\log c - 2\log\alpha + \log(1-\alpha) + k\sqrt[3]{c\alpha}.$$

c ist die Konzentration der Säure, k die sog. Aktivitätskonstante, deren Berechnungsweise in der eben zitierten Arbeit angegeben ist. K ist die nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz mit $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechnete Affinitätskonstante. Für λ_∞ wurde für alle Wassergehalte der Wert für Pikrinsäure in der zitierten Abhandlung, vermindert um 4·9, gewählt.

Tabelle 8. Trinitrokresol $n = 0$, $\lambda_\infty = 196{\cdot}2$, $k = 1{\cdot}56$.

	I					II				
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^5$	$\alpha\cdot 10^2$	$K_0\cdot 10^5$	λ_∞	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^5$	$\alpha\cdot 10^2$	$K_0\cdot 10^5$
10	3·89	1·98	4·01	2·32	3·43	3·91	1·99	4·06	2·33	3·45
20	5·44	2·78	3·97	3·19	3·45	5·50	2·80	4·04	3·22	3·51
40	7·61	3·88	3·91	4·37	3·45	7·65	3·90	3·96	4·40	3·49
80	10·61	5·41	3·86	6·01	3·46	10·65	5·43	3·89	6·03	3·49
160	14·72	7·50	3·80	8·23	3·46	14·80	7·54	3·85	8·27	3·50
320	19·98	10·18	3·61	11·03	(3·66)	20·47	10·43	3·80	11·31	3·50
640	28·44	14·50	3·84	15·57	(3·59)	27·93	27·93	3·70	15·28	3·45
1280	38·95	19·85	3·90	21·12	(3·63)	38·25	38·25	3·69	20·74	3·49
	K (Mittel) $= 3{\cdot}88\cdot 10^{-5}$				K_0 (Mittel) $= 3{\cdot}47\cdot 10^{-5}$.					

In Reihe I sind die Werte von $v = 320$ ab, die offenbar mit einem Fehler behaftet sind, in der Berechnung nicht mitgenommen.

Tabelle 9. Trinitrokresol $n = 0{\cdot}1$, $\lambda_\infty = 167$, $k = 1{\cdot}60$

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\cdot 10^2$	$K\cdot 10^5$	$\alpha\cdot 10^2$	$K_0\cdot 10^5$
10	4·17	2·50	6·40	2·97	5·34
20	5·82	3·49	6·29	4·05	5·36
40	8·09	4·84	6·17	5·52	5·35
80	11·22	6·72	6·05	7·53	5·42
160	15·47	9·26	5·91	10·23	5·31
320	21·36	12·79	5·87	13·95	5·35
640	29·22	17·50	5·81	18·88	5·37
1280	39·68	23·76	5·78	25·39	5·44
	K (Mittel) $= 6{\cdot}03\cdot 10^{-5}$			K_0 (Mittel) $= 5{\cdot}37\cdot 10^{-5}$	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 312 (1925).

Die in Tabelle 9 aufgeführten λ_v-Werte sind das Mittel aus zwei sehr gut übereinstimmenden Versuchsreihen.

Tabelle 10 enthält zwei Versuchsreihen mit $n = 0.2$, die mit Präparaten verschiedener Darstellung in zwei gesondert für sich entwässerten Methylalkoholproben vorgenommen wurden. Die Versuchsreihe I ist das Mittel zweier nahe zusammenfallenden Parallelreihen. Der K_0-Wert für $n = 0.2$ fällt nämlich etwas ausserhalb der für andere Wasserkonzentrationen gefundenen, was eine besondere Nachprüfung nötig machte.

Tabelle 10.

Trinitrokresol $n = 0.2$, $\lambda_\infty = 150.7$, $k = 1.4$.

	I					II				
v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^5$
10	4.44	2.95	8.94	3.54	7.95	4.46	2.96	9.03	3.58	8.11
20	6.22	4.13	8.89	4.84	7.99	6.25	4.15	8.97	4.89	8.17
40	8.67	5.75	8.78	6.61	8.00	8.71	5.78	8.86	6.67	8.14
80	12.00	7.96	8.61	8.99	7.94	12.06	8.00	8.70	9.07	8.09
160	16.60	11.02	8.52	12.25	7.96	16.64	11.04	8.57	12.33	8.05
320	22.82	15.14	8.44	16.61	7.98	22.98	15.26	(8.58)	16.78	8.14
640	31.27	20.75	(8.49)	22.50	(8.13)	31.35	20.80	(8.54)	22.61	(8.22
1280	42.24	28.03	(8.55)	—	—	42.41	28.80	(8.53)	30.25	(8.36

K (Mittel) $= 8.57 \cdot 10^{-5}$ K_0 (Mittel) $= 8.0 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 11.

Trinitrokresol $n = 0.5$, $\lambda_\infty = 128.5$, $k = 1.62$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	5.39	4.20	1.86	5.20	1.49
20	7.55	5.88	1.83	7.08	1.53
40	10.43	8.12	1.79	9.55	1.53
80	14.37	11.18	1.76	12.87	1.54
160	19.58	15.24	1.71	17.21	1.53
320	26.59	20.69	1.69	23.00	1.54
640	35.3	27.47	1.63	30.09	1.51
1280	46.7	36.16	1.60	39.10	1.53

K (Mittel) $= 1.74 \cdot 10^{-4}$ K_0 (Mittel) $= 1.53 \cdot 10^{-4}$.

Die λ_v-Werte sind das Mittel von zwei fast völlig übereinstimmenden Parallelreihen.

Tabelle 12. Trinitrokresol $n = 1{\cdot}0$, $\lambda_\infty = 113{\cdot}4$, $k = 1{\cdot}47$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^4$
10	7·20	6·35	4·31	8·05	3·58
20	9·98	8·80	4·25	10·80	3·61
40	13·72	12·10	4·16	14·44	3·62
80	18·67	16·46	4·06	19·17	3·61
160	25·10	22·13	3·93	25·24	3·59
320	33·42	19·47	3·85	32·99	3·60
640	43·92	38·73	3·83	42·67	(3·69)
1280	56·04	49·42	3·77	53·67	(3·77)

K (Mittel) $= 4{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$ $\quad K_0$ (Mittel) $= 3{\cdot}60 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 13. Trinitrokresol $n = 2{\cdot}0$, $\lambda_\infty = 105{\cdot}4$, $k = 1{\cdot}33$.

v	λ_v	$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^2$	$K_0 \cdot 10^3$
10	11·22	10·65	1·27	11·07	1·09
20	15·38	14·60	1·25	18·51	1·11
40	20·74	19·68	1·21	24·10	1·10
80	27·70	26·28	1·17	31·22	1·09
160	36·31	34·45	1·16	39·91	1·09
320	46·55	44·17	1·09	50·02	1·09
640	57·48	54·80	1·04	60·84	1·09
1280	69·61	66·04	(1·00)	72·04	(1·13)
2560	80·46	76·34	(0·97)	82·00	(1·19)

K (Mittel) $= 1{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$ $\quad K_0$ (Mittel) $= 1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$.

Die λ_v-Werte sind auch hier das Mittel von zwei gut stimmenden Versuchsreihen.

Trinitro-*m*-kresol als Katalysator bei der Esterbildung in Methylalkohol.

Die Versuche wurden mit Phenylessigsäure und Essigsäure sowohl in wasserfreiem wie in wasserhaltigem Alkohol ausgeführt.

Die Konzentration der zu veresternden Säure ist a, die des Trinitrokresols c, die des Wassers n. Die Zeit t ist in Stunden gezählt. Die Extrapolation der k-Werte nach dem Zeitpunkt 0 geschah wieder mit Hilfe der Gleichung

$$kc = \frac{1}{t}\left[(a + n + r)\ln\frac{a}{a-x} - x\right],$$

worin r gleich 0·5 gesetzt wurde.

Die Umrechnung auf die Konstante der Reaktion erster Ordnung k_0 (Zehnerlogarithmen) erfolgte durch Division von kc mit $2{\cdot}3026\,r$, bzw. $2{\cdot}3026\,(r + n)$.

Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 14.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·25	9·46	(0·0964)	9·45	0·0983
1·0	7·98	0·0980	7·99	0·0975
3·0	5·12	0·0969	5·14	0·0963
5·0	3·37	0·0944	3·37	0·0944

$k_0 = 0.101.$

Tabelle 15.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	8·00	(0·0969)	—	—
2·2	6·09	0·0979	6·10	0·0976
3·0	5·11	0·0972	5·15	0·0966
5·0	3·35	0·0950	3·33	0·0955

$k_0 = 0.102.$

Tabelle 16.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	7·98	0·0980	—	—
2·4	5·81	0·0982	5·84	0·0973
3·0	5·11	0·0972	5·13	0·0966
5·0	3·35	0·0950	3·35	0·0950

$k_0 = 0.1025.$

Tabelle 17.

$a = 0.1 \quad c = 0.05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·0	7·38	0·0660	7·39	0·0657
4·25	5·26	0·0656	5·26	0·0656
6·0	4·12	0·0642	4·11	0·0643
9·0	2·70	0·0632	2·68	0·0635

$k_0 = 0.0686.$

Tabelle 18.

$a = 0.1 \quad c = 0.05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·0	7·36	0·0666	7·35	0·0669
4·25	5·23	0·0662	5·23	0·0662
6·0	4·06	0·0652	4·07	0·0651
8·8	2·72	0·0643	2·70	0·0646

$k_0 = 0.0695.$

Tabelle 19.

$a = 0.1 \quad c = 0.05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·0	7·36	0·0666	7·36	0·0666
4·25	5·27	0·0655	5·25	0·0658
6·0	4·09	0·0647	4·11	0·0644
8·8	2·75	0·0637	—	—

$k_0 = 0.0688.$

Tabelle 20.

$a = 0.1 \quad c = 0.01 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·0	8·18	0·0291	8·20	0·0287
6·5	6·47	0·0290	6·50	0·0288
13·0	4·30	0·0882	4·33	0·0279
23·5	2·35	0·0267	2·36	0·0264

$k_0 = 0.0297.$

Die folgenden Versuche wurden unter Wasserzusatz zum Methylalkohol ausgeführt.

Tabelle 21.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.1.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	8·22	0·0851	8·20	0·0862
2·2	6·44	0·0868	6·46	0·0862
3·0	5·55	0·0853	5·54	0·0855
5·0	3·79	0·0843	3·79	0·0843

$k_{0·1} = 0·0878.$

Tabelle 22.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.2.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·4	7·73	0·0799	7·75	0·0791
2·7	6·12	0·0790	6·14	0·0785
4·3	4·65	0·0773	4·63	0·0777
5·8	3·56	0·0773	3·56	0·0773

$k_{0·2} = 0·0813.$

Tabelle 23.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.5.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	7·96	0·0661	7·98	0·0653
3·0	6·34	0·0659	6·35	0·0657
4·8	4·87	0·0656	4·89	0·0647
7·0	3·54	0·0644	3·56	0·0641

$k_{0·5} = 0·0668.$

Tabelle 24.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 1.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·0	7·77	0·0548	7·80	0·0540
4·2	5·92	0·0542	5·92	0·0542
5·7	4·93	0·0539	4·95	0·0536
8·1	3·66	0·0539	3·68	0·0536

$k_{1·0} = 0·0555.$

Tabelle 25.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 2.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	8·56	0·0450	8·55	0·0453
4·5	6·28	0·0449	6·30	0·0446
7·7	4·53	0·0447	4·53	0·0447
10·0	3·60	0·0444	3·58	0·0446

$k_{2·0} = 0.0456$ (für $c = 0·1$).

Tabelle 26.

$a = 0.1 \quad c = 0.05 \quad n = 2.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	8·42	0·0299	8·45	0·0292
6·0	6·68	0·0292	6·70	0·0290
11·0	4·75	0·0294	4·75	0·0294
21·0	2·50	0·0287	2·48	0·0288

$k_{2·0} = 0·0299$ (für $c = 0·05$).

Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 27.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·4	8·12	0·226	8·13	0·225
1·0	6·00	0·222	5·99	0·223
1·8	—	—	4·03	0·219
3·1	2·20	0·215	2·19	0·216

$k_0 = 0·233.$

Tabelle 28.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·4	8·09	0·230	8·07	0·234
1·0	5·93	0·227	5·95	0·225
2·0	3·61	0·221	3·63	0·220
3·0	2·23	0·217	2·25	0·216

$k_0 = 0·237.$

Tabelle 29.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·8	7·58	0·150	7·58	0·750
2·0	5·07	0·147	5·05	0·148
3·5	3·10	0·145	3·09	0·146
5·0	1·92	0·143	1·91	0·144

$k_0 = 0{\cdot}157.$

Tabelle 30.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·6	8·01	0·161	8·03	0·159
2·0	4·95	0·153	4·96	0·152
3·5	3·02	0·148	3·02	0·148
5·0	1·85	0·146	1·86	0·146

$k_0 = 0{\cdot}162.$

Tabelle 31.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}01 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	8·58	0·0665	8·60	0·0655
3·5	5·93	0·0648	5·94	0·0646
5·5	4·48	0·0634	4·47	0·0636
8·0	3·18	0·0622	3·16	0·0625

$k_0 = 0{\cdot}0671.$

Die folgenden Versuche sind mit Wasserzusätzen ausgeführt.

Tabelle 32.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}1 \quad n = 0{\cdot}1.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·5	7·94	0·200	7·96	0·198
1·0	6·41	0·193	6·40	0·194
1·8	—	—	4·53	0·191
3·0	2·70	0·190	2·69	0·190

$k_{0\cdot1} = 0{\cdot}202.$

Tabelle 33.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}1 \quad n = 0{\cdot}2.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·5	8·18	0·175	8·17	0·176
1·0	6·66	0·177	6·69	0·175
2·0	4·46	0·175	4·49	0·174
3·1	2·92	0·172	2·94	0·172

$k_{0\cdot2} = 0{\cdot}180.$

Tabelle 34.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}1 \quad n = 05.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·8	7·66	0·145	7·65	0·145
1·6	5·85	0·146	5·85	0·146
2·4	4·49	0·145	4·48	0·145
3·6	3·05	0·143	3·07	0·142

$k_{0\cdot2} = 0{\cdot}149.$

Tabelle 35.

$a = 0{\cdot}1 \quad c = 0{\cdot}1 \quad n = 1{\cdot}0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	7·59	0·120	7·57	0·121
1·7	6·21	0·122	6·23	0·121
3·2	4·14	0·120	4·11	0·121
4·5	2·89	0·120	2·88	0·120

$k_{9\cdot0} = 0{\cdot}121.$

Tabelle 36.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 2.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
0·8	8·31	0·1005	8·33	0·0992
2·2	6·04	0·0995	6·05	0·0992
4·0	4·04	0·0985	4·05	0·0981
5·5	2·91	0·0975	2·93	0·0969

$k_{2·0} = 0·101.$

Trichloressigsäure als Katalysator bei der Esterbildung in Methylalkohol.

Während die katalytische Wirkung der Trichloressigsäure in Äthylalkohol schon früher untersucht war, lagen über deren Wirkung in Methylalkohol noch keine Versuche vor. Bei dieser Säure war eine störende Wirkung durch ihre Fähigkeit der Selbstesterifizierung zu befürchten. Diese Selbstveresterung in Äthylalkohol war schon seit 1896 bekannt[1]), in Methylalkohol ist sie von Michael beobachtet worden[2]). Wir haben einige Versuche in dieser Richtung unternommen und dasselbe Phänomen konstatiert, doch ist es nicht so störend, wie wir zuerst annahmen. Zur Titration wandten wir bei den Versuchen mit Trichloressigsäure $^1/_{10}$ norm. Ammoniak an, und als der beste Indikator erwies sich Azolitmin. Die Berechnung der Versuche auf die Zeit 0 erfolgte wieder mit Hilfe der oben mitgeteilten Formel. Für r wurde wie bei den Trinitrokresolversuchen 0·5 eingesetzt. Die Trichloressigsäure war ein Kahlbaumpräparat, das noch einer Vakuumdestillation unterworfen wurde.

Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 37.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	7·90	0·0682	7·92	0·0675
3·5	5·86	0·0663	5·88	0·0659
6·0	4·08	0·0649	4·08	0·0649
8·0	3·11	0·0634	3·15	0·0627

$k_0 = 0·0689.$

Tabelle 38.

$a = 0.1 \quad c = 0.0496 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	7·73	0·0447	7·77	0·0438
5·0	6·01	0·0442	6·01	0·0442
8·0	4·54	0·0429	4·59	0·0423
10·5	3·62	0·0420	3·62	0·0420

$k = 0·0454.$

[1]) H. Goldschmidt, Ber. **29**, 2210 (1896).

[2]) Ber. **42**, 3157 (1909).

Tabelle 39.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.1.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·5	7·37	0·0530	7·31	0·0544
4·5	5·79	0·0527	5·72	0·0539
7·0	4·45	0·0502	—	—
19·5	1·17	0·0478	1·10	0·489

$k = 0.0543.$

Tabelle 40.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.2.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
2·15	7·91	0·0474	7·82	0·0497
4·15	6·30	0·0484	6·26	0·0490
6·0	5·23	0·0469	5·07	0·0492
18·5	1·49	0·0477	—	—

$k_{0.2} = 0.0495.$

Tabelle 41.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.5.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·1	7·45	0·0412	7·44	0·0414
5·1	6·13	0·0417	6·16	0·0412
7·5	4·89	0·0414	4·84	0·0420
19·5	1·85	0·0376	1·78	0·0384

$k_{0.5} = 0.0423.$

Tabelle 42.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 1.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·0	7·82	0·0356	7·79	0·0362
5·0	6·63	0·0357	6·63	0·0357
8·0	5·23	0·0352	5·25	0·0349
20·0	2·26	(0·0323)	2·29	(0·0320)

$k_{1.0} = 0.0356.$

Tabelle 43.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 2.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
3·8	7·64	0·0308	7·64	0·0308
6·0	6·65	0·0295	6·59	0·0302
8·0	5·69	0·0306	5·76	0·0299
20·5	2·84	(0·0267)	2·87	(0·0267)

$k_{0.2} = 0.0303.$

Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 44.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	7·18	0·144	7·18	0·144
1·7	5·72	0·143	5·76	0·140
2·7	4·16	0·143	4·13	0·142
3·7	3·11	0·137	3·08	0·138

$k_0 = 0.149.$

Tabelle 45.

$a = 0.1 \quad c = 0.05 \quad n = 0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	7·16	0·0967	7·12	0·0984
2·5	5·75	0·0961	5·70	0·0977
4·5	3·80	0·0934	3·76	0·0944
7·0	2·35	0·0898	2·35	0·0898

$k_0 = 0.100.$

Tabelle 46.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.1.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·4	6·87	0·116	6·82	0·119
2·5	5·13	0·116	5·08	0·118
3·5	3·96	0·115	3·90	0·117
7·5	1·56	0·111	1·40	0·114

$k_{0·1} = 0.122.$

Tabelle 47.

$a = 0.1 \quad c = 9.1 \quad n = 0.2.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	7·79	0·108	7·79	0·108
2·5	5·39	0·107	5·36	0·108
3·0	4·79	0·107	4·72	0·109
7·0	1·86	0·104	1·85	0·106

$k_{0·2} = 0.1105.$

Tabelle 48.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 0.5.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	7·33	0·0899	7·32	0·0903
2·5	5·94	0·0905	5·96	0·0899
3·5	4·81	0·0908	4·88	0·0890
6·5	—	—	2·64	0·0890

$k_{0·5} = 0.0919.$

Tabelle 49.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 1.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·0	8·45	(0·0731)	8·38	0·0768
2·1	6·85	0·0783	6·88	0·0773
5·0	4·15	0·0764	4·16	0·0762
6·5	3·19	0·0763	3·19	0·0763

$k_{1·0} = 0.0768.$

Tabelle 50.

$a = 0.1 \quad c = 0.1 \quad n = 2.0.$

	I		II	
t	$a-x$	k	$a-x$	k
1·5	8·09	(0·0614)	—	—
2·5	6·91	0·0642	6·89	0·0647
5·0	4·78	0·0641	4·77	0·0643
6·6	3·79	0·0638	3·79	0·0638

$k_{2·0} = 0.0642.$

Diskussion der Resultate.

In der ersten Mitteilung wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Quotient aus der Geschwindigkeitskonstante und der Wasserstoffionenkonzentration des Katalysators für ein und dieselbe Säure angenähert derselbe ist, gleichgültig, welcher Katalysator zur Anwendung kam. Doch waren kleine Unterschiede vorhanden, indem von den drei dort behandelten Katalysatoren der Quotient $\frac{k}{c_H}$ für Chlorwasserstoff der kleinste, für Trichlorbuttersäure der grösste war, während der Wert für Pikrinsäure in der Mitte lag. Jetzt, nachdem die

Reihe der Katalysatoren mit Trinitrokresol und Trichloressigsäure vervollständigt ist, tritt dieser Unterschied noch deutlicher hervor. Im folgenden ist eine Zusammenstellung aller für Phenylessigsäure und Essigsäure gefundenen Quotienten $\frac{k}{c_H}$ gegeben. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass in der Tabelle 32 der oben zitierten Abhandlung von Goldschmidt und Aarflot in den Werten für Pikrinsäure ein kleiner Rechenfehler enthalten ist. Die unten folgenden Werte sind die richtigen. In der Tabelle 51 bedeutet c die Konzentration des Katalysators, α den Dissoziationsgrad desselben (nach Bjerrum berechnet). Die α-Werte für $c = 0.01$ sind durch graphische Interpolation gewonnen.

Tabelle 51.

Katalysator	c	α	Essigsäure		Phenylessigsäure	
			k	$\frac{k}{c \cdot \alpha}$	k	$\frac{k}{c \cdot \alpha}$
Pikrinsäure	0·1	0·0578	0·590	102·1	0·265	45·9
	0·05	0·0769	0·388	100·9	0·178	46·3
	0·01	0·149	—	—	0·0679	45·6
Trinitro-*m*-Kresol . .	0·1	0·0233	0·234	100·9	0·102	43·8
	0·05	0·0320	0·160	100·0	0·0688	43·0
	0·01	0·0672	0·0671	99·6	0·0297	44·2
Trichloressigsäure . . .	0·1	0·01404	0·149	106·1	0·0689	49·1
	0·05	0·01916	0·100	104·4	0·0454	47·4
Trichlorbuttersäure . .	0·1	0·00347	0·0375	108·1	0·0167	48·1
	0·05	0·00483	0·0256	106·0	0·0114	47·2

Die Werte für Chlorwasserstoff, aus den k-Werten für $c = 0.05$ berechnet[1]), sind 97·4 und 45.

Die Unterschiede zwischen den $\frac{k}{c \cdot \alpha}$-Werten für die verschiedenen Katalysatoren sind ja nicht gross, und es sind mannigfache Fehlerquellen nicht bloss bei den experimentellen Daten, sondern auch in der Berechnung möglich. Es sei nur auf das leidige λ_∞ bei der Berechnung von α hingewiesen. Was aber die Abhängigkeit von $\frac{k}{c \cdot \alpha}$ von der Natur des Katalysators als etwas Reelles erscheinen lässt, ist das Ergebnis der Untersuchung derselben Quotienten bei der Ester-

[1]) Vgl. Goldschmidt und Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

bildung in Äthylalkohol. Wie ich schon früher einmal erwähnt habe, ist in diesem Lösungsmittel $\frac{k}{c \cdot \alpha}$ in hohem Grade von der Natur des Katalysators abhängig. Die Unterschiede daselbst sind so gross, dass experimentelle Fehler oder fehlerhafte Annahmen bei der Berechnung unmöglich die Ursache der Unterschiede sein können. Es scheint demnach nicht unwahrscheinlich, dass neben der H-Ionenkonzentration, bzw. der Konzentration der Ionen (Alkohol — H)$'$ noch ein anderer Faktor auf die Geschwindigkeit der Esterbildung Einfluss hat.

Der Einfluss des Wassers auf die katalytische Wirkung der Säuren in Methylalkohol lässt sich an den neu untersuchten Katalysatoren Trinitro-*m*-Kresol und Trichloressigsäure abermals studieren. Wie in zahlreichen früheren Arbeiten (seit 1906) gezeigt wurde, lässt sich die 1895 zuerst beobachtete antikatalytische Wirkung des Wassers dadurch erklären, dass das die Katalyse bewirkende Komplexion (Alkohol, H)$'$ durch Wasserzusätze zerstört wird, indem sich das Komplexion (H_2O, H)$'$ bildet. Bei Katalysatoren, die nicht völlig dissoziiert sind, wie Pikrinsäure und andere mittelstarke Säuren, muss die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Wassergehalt n zu der im wasserfreien Lösungsmittel in dem Verhältnis stehen:

$$k_n = K_0 \frac{\alpha_n \cdot c \cdot r}{n + r},$$

worin K_0 das Verhältnis $\frac{k}{c \cdot \alpha}$ in Tabelle 51 bedeutet.

In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, dass in methylalkoholischer Lösung bei der Wahl von $r = 0{\cdot}21$ der Einfluss des Wassers auf die katalytische Wirkung von Pikrinsäure durch die obige Formel gut ausgedrückt wird, wenn n, die Normalität des Wassers, 0·5 nicht übersteigt. Bei grösseren Wasserzusätzen ist die Abnahme der Veresterungsgeschwindigkeit grösser, als die Formel verlangt, doch ist das Verhältnis der berechneten und der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, wie weiter unten (Tabelle 53) gezeigt wird, bei den beiden hier untersuchten Säuren für alle Katalysatoren nahezu dasselbe.

In der folgenden Tabelle 52 sind die nach der Formel berechneten und die gefundenen k_n-Werte für Essigsäure und Phenylessigsäure unter Anwendung von 0·1 norm. Trinitrokresol und Trichloressigsäure für $n = 0{\cdot}1$, 0·2, 0·5 zusammengestellt. Für K_0 wurden die in Tabelle 51 angegebenen Werte angewandt, für Trinitrokresol 100 und 44, für Trichloressigsäure 105 und 48. Die Werte für α wurden dieser Abhandlung und der oben zitierten von Goldschmidt und Aarflot ent-

nommen, $\alpha_{0.2}$ für Trichloressigsäure, das nicht direkt bestimmt ist, wurde durch Interpolation zwischen den α-Werten für $n = 0$, 0.1 und 0.5 erhalten.

Tabelle 52.

Katalysator	n	α_n	Essigsäure		Phenylessigsäure	
			ber.	gef.	ber.	gef.
Trinitrokresol	0.1	0.0297	0.201	0.202	0.0885	0.0878
	0.2	0.0356	0.182	0.180	0.0802	0.0813
	0.5	0.0520	0.154	0.157	0.0677	0.0671
Trichloressigsäure . . .	0.1	0.0176	0.125	0.122	0.0572	0.0543
	0.2	0.02	0.107	0.111	0.0492	0.0495
	0.5	0.0306	0.0950	0.0919	0.0434	0.0425

Wie zu ersehen, ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie überall eine recht befriedigende.

In Tabelle 53 ist das Verhältnis der nach obiger Formel berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Wassergehalt $n = 1$ und 2 und den experimentell gefundenen Konstanten für alle untersuchten Katalysatorsäuren mittler Stärke enthalten. Die Daten für Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure sind der Arbeit von Goldschmidt und Thuesen[1]) entnommen. Die Berechnung ist mit denselben Konstanten ausgeführt wie in Tabelle 52.

Tabelle 53.

Katalysator	n	α_n	Essigsäure		$\frac{k_{ber.}}{k_{gef.}}$	Phenylessigsäure		$\frac{k_{ber.}}{k_{gef.}}$
			$k_{ber.}$	$k_{gef.}$		$k_{ber.}$	$k_{gef.}$	
Pikrinsäure	1	0.1924	0.341	0.289	1.18	0.153	0.130	1.18
	2	0.3092	0.293	0.222	1.32	0.132	0.104	1.27
Trinitrokresol	1	0.0805	0.140	0.121	1.16	0.0615	0.0555	1.11
	2	0.1407	0.134	0.101	1.33	0.0588	0.0456	1.29
Trichloressigsäure .	1	0.0479	0.0872	0.0768	1.13	0.0399	0.0356	1.12
	2	0.0834	0.0832	0.0642	1.29	0.0380	0.0303	1.25
Trichlorbuttersäure .	1	0.0113	0.0212	0.0191	1.11	0.00937	0.00878	1.07
	2	0.0198	0.0203	0.0158	1.29	0.00903	0.00737	1.22

Die Quotienten $\frac{k_{ber.}}{k_{gef.}}$ stimmen, wie man sieht, im allgemeinen recht gut überein. Dieselbe Rechnung ist auch für Pikrinsäure und Trichlor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

buttersäure als Katalysatoren für die anderen von Goldschmidt und Thuesen untersuchten Säuren ausgeführt worden, und es zeigt sich dabei, dass *n*-Buttersäure und Isobuttersäure mit Pikrinsäure sich den oben gefundenen Verhältniszahlen gut anschliessen, während die Quotienten für Trichlorbuttersäure kleiner ausfallen, wie dies in obiger Tabelle schon für die Phenylessigsäure hervortritt. *i*-Valeriansäure verhält sich ganz abweichend, indem die berechneten Werte fast dieselben sind, wie die gefundenen. Der Quotient $\frac{\text{Ber.}}{\text{Gef.}}$ wird also nahezu 1. Benzoesäure dagegen, mit Pikrinsäure verestert (Trichlorbuttersäure wirkt hier allzu langsam), zeigt viel grössere Unterschiede zwischen Ber. und Gef., für $n = 1$ ist der Quotient 1·28, für $n = 2$ 1·55. Wie schon in früheren Arbeiten aufmerksam gemacht wurde, treten bei grösseren Wasserzusätzen Unterschiede in der antikatalytischen Wirkung derselben auf.

Der Einfluss des Wassers auf die Affinitätskonstante des Trinitrokresols ist ungefähr derselbe, wie bei den übrigen in Methylalkohol untersuchten Säuren (vgl. die Abhandlung von Goldschmidt und Aarflot S. 323, Tabelle 25).

Tabelle 54. Abhängigkeit der Affinitätskonstante des Trinitrokresols vom Wasserzusatz.

$n =$	0	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0
$K_0 =$	$3{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$
Bezogen auf $n = 0$	1	1·55	2·31	4·41	10·3	31·1

Dies sind ungefähr dieselben Verhältniszahlen, wie loc. cit. für Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure angegeben sind. Die Zahlen für Pikrinsäure sind auch nicht sehr verschieden, erst bei $n = 2$ tritt eine stärkere Differenz auf. Diese Gleichwertigkeit der Wasserwirkung zeigt deutlich, dass diese Wirkung im wesentlichen sich auf das allen Katalysatorsäuren Gemeinschaftliche, das Wasserstoffion beschränkt, während die Anionen nur eine untergeordnete Rolle spielen, wie dies in der Gleichung ausgedrückt ist:

$$(\text{Alkohol}, H)^{\cdot} + \text{Wasser} = (\text{Wasser}, H)^{\cdot} + \text{Alkohol}.$$

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit in Methylalkohol einiger Salze des Trinitro-*m*-Kresols und der Pikrinsäure wurde bestimmt und daraus das λ_∞ des Trinitrokresols berechnet.

2. Die Leitfähigkeit des Trinitro-*m*-Kresols in reinem und in wasserhaltigem Methylalkohol wurde gemessen und daraus nach Bjerrum die Dissoziationsgrade und Affinitätskonstanten berechnet.

3. Die Veresterungsgeschwindigkeit von Phenylessigsäure und Essigsäure in Methylalkohol von verschiedenem Wassergehalt mit Trinitro-*m*-Kresol und Trichloressigsäure als Katalysatoren wurde bestimmt.

4. Die Geschwindigkeitskonstante für die *H*-Ionenkonzentration 1 für Phenylessigsäure und Essigsäure wurde berechnet und nicht ganz unabhängig von dem angewandten Katalysator gefunden.

5. Der Einfluss des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Affinitätsgrösse der Katalysatoren wurde untersucht.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung von „Statens videnskabelige Forskningsfond“ ausgeführt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
August 1927.

Das Verhalten des Sauerstoffs bei der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor.

Von

Hans-Joachim Schumacher.

(Eingegangen am 27. 7. 27.)

Dass Sauerstoff die photochemische Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor hemmt, ist lange bekannt[1]), dass er dabei unter Bildung von Kohlendioxyd verbraucht wird, ist kürzlich zuerst von Bütefisch[2]) beobachtet worden. Dieser hat auch einige Versuchsreihen[3]) ausgeführt, die bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sein allmähliches Verschwinden verfolgten, und auch Kahle[4]) hat dieser sensibilisierten Reaktion eine Reihe von Messungen[5]) gewidmet. Aber das vorhandene Material reicht längst nicht aus, um das Gesetz des Vorganges festzustellen oder gar uns eine Deutung seines Mechanismus zu ermöglichen.

So habe ich das Verhalten des Sauerstoffs bei der photochemischen Phosgenbildung ausführlicher untersucht. Dabei war es zunächst nötig, zu ermitteln, ob die Sauerstoffhemmung tatsächlich ein Charakteristikum der Lichtreaktion ist. Zwar haben Bodenstein und Plaut[6]) gezeigt, dass bei der Dunkelreaktion oberhalb 360°, wo diese bequem messbar ist, der Sauerstoff völlig indifferent ist, aber oberhalb 260° ist auch bei der Lichtreaktion die Sauerstoffhemmung verschwunden[7]). Es wäre also denkbar, dass hohe Temperatur die Hemmung allgemein verschwinden macht, und dass bei niederer Temperatur auch im Dunkeln eine Hemmung auftritt. Dies war daher zunächst durch Versuche zu entscheiden.

---

[1]) Chapmann und Gee, Journ. of Chem. Soc. London **992**, 1726 (1911).
[2]) Diss. Hannover 1920.
[3]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 1927, Cohen-Band.
[4]) Diss. Hannover 1922.
[5]) Bodenstein, loc. cit.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 399 (1924).
[7]) E. Heisenberg, Diss. Berlin 1925. Harteck, Diss. Berlin 1926.

I. Einfluss des Sauerstoffs auf die thermische Phosgenbildung bei 160°.

Dazu mussten natürlich Temperaturen gewählt werden, bei denen wenigstens innerhalb einiger Monate ein beträchtlicher Umsatz statt hat. Nach Schätzungen aus den Angaben von Plaut musste dies bei etwa 150° der Fall sein. Es wurden 6 Gefässe mit einem Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd frei von jedem vermeidbaren Sauerstoffgehalt und 6 Gefässe mit demselben Chlor-Kohlenoxyd-Gemisch, aber mit einem starken Zusatz von Sauerstoff, mehrere Monate auf etwa 160° erhitzt.

Dazu wurde reinstes fraktioniertes Chlor benutzt, wie es schon E. Heisenberg und Harteck zu ihren Untersuchungen gebraucht hatten. Es befand sich in einer nur mit Membranventil verschlossenen Stahlflasche, in die es aus einer gewöhnlichen Chlorflasche nach Durchgang durch konzentrierte Schwefelsäure eindestilliert worden war. Das Kohlenoxyd wurde aus konzentrierter Schwefelsäure und Ameisensäure hergestellt und durch Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und ebenfalls durch Schwefelsäure gewaschen.

Als Reaktionsgefässe wurden Borosilikatröhrchen von 25 bis 30 cm^3 Inhalt benutzt, die beiderseits mit Kapillaren versehen waren. Sie waren je mit der einen Kapillare nebeneinander an ein weiteres Rohr angesetzt, während die anderen Kapillaren zugeschmolzen waren. Durch dieses standen sie in Verbindung mit einem Pumpenaggregat, das sie auf Hochvakuum zu bringen erlaubte, und mit den Behältern für die verschiedenen Gase. Da die Phosgenbildung gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist, durften die zur Verwendung kommenden Gase nicht mit Fetthähnen in Berührung kommen. Infolgedessen wurden die einzelnen Zuleitungen durch Zerschlageventile voneinander getrennt, im übrigen alles verschmolzen oder durch Schliffe verbunden. Die Reaktionsgefässe wurden auf Hochvakuum gepumpt, gegen die Pumpe abgeschmolzen und mit einem Gemisch aus annähernd gleichen Teilen Kohlenoxyd und Chlor bis zum Druck 1 Atm. gefüllt. Hierauf wurden 6 Gefässe abgeschmolzen. Die restlichen 6 wurden, während gleichzeitig Sauerstoff einströmte, mit Äther-Kohlensäure gekühlt und, nachdem wieder Atmosphärendruck erreicht war, ebenfalls abgeschmolzen.

Die Reaktionsgefässe enthielten daher alle gleiche Konzentrationen von Chlor und Kohlenoxyd, nämlich bei Zimmertemperatur etwa

$^1/_2$ Atm. von jedem Gas, die 6 zuletzt abgeschmolzenen ausserdem noch etwa 1 Atm. Sauerstoff. Sie wurden in einem Aluminiumblock ohne Thermoregulator einige Monate auf 156° ± 3° erhitzt.

Zur Analyse wurden die Gefässe unter neutraler Jodkaliumlösung geöffnet und das ausgeschiedene Jod mit normalem Thiosulfat, die durch Hydrolyse von Phosgen dabei entstandene Salzsäure (nach Wegnahme der Kohlensäure) mit Barytlösung titriert. Das Volumen der Gefässe wurde durch Auswiegen mit Wasser bestimmt. Nicht ganz einfach gestaltete sich das Auffangen der Gase bei den Füllungen mit Sauerstoff, da infolge des Überdruckes, zumal da Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht absorbiert werden, leicht auch Chlor und Phosgen entwichen. Doch gelang es durch Kühlen der Gefässe mit flüssiger Luft vor und während des Eindringens der Jodkaliumlösung wenigstens vier derselben einwandfrei zur Analyse zu bringen, eins mehr, als von den sauerstofffreien Gefässen, die nicht durch Zerspringen verunglückt waren.

Diese sieben Versuche lieferten nun folgende Tabelle; in dieser sind die Kubikzentimeter der Titrierflüssigkeiten auf ein Volumen von 28 cm³ umgerechnet. Die Konstante k ist die der Gleichung von Plaut:

$$+ d\frac{[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2} \cdot [CO].$$

Hier berechnet nach der integrierten Form (für $[CO] = [Cl_2]$)

$$k = \frac{2}{3t}\left(\frac{1}{(a - x_j^{3/2}} - \frac{1}{a^{3/2}}\right)$$

t Minuten und x Mole/Liter.

t	O_2	$Ba(OH)_2$	$Na_2S_2O_3$	$k \cdot 10^2$	k_m
60 · 547′	0	0·264	0·875	0·36	
	1	0·26	0·913	0·31	
	1	0·248	0·992	0·28	
60 · 1218′	0	0·433	0·720	0·32	0·32
	1	0·419	0·708	0·32	
60 · 2300′	0	0·527	0·619	0·32	
	1	0·531	0·598	0·30	

Die Hemmung durch Sauerstoff fehlt also im Dunkeln auch bei dieser niederen Temperatur, wo sie beim Belichten noch sehr deutlich bemerkbar ist. Sie ist daher ein Spezifikum der Lichtreaktion. Was den Absolutwert der Konstanten anbelangt, so ergibt eine Berechnung nach der Gleichung von Bodenstein und Plaut

$$\lg k_c = -\frac{5741}{T} + 9{\cdot}801,$$

für 156° $\quad k_c = 0{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$.

Der beobachtete Wert ist daher etwa zehnmal so gross wie der berechnete, was natürlich nur eine Folge der unstatthaft starken Extrapolation ist.

II. Versuche mit Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff im Licht bei Zimmertemperatur.

Der Hauptzweck meiner Arbeit war, das Verhalten des Sauerstoffs bei der Lichtreaktion bei Zimmertemperatur zu untersuchen, insbesondere festzustellen, wie neben der Phosgenbildung die sensibilisierte Bildung von Kohlendioxyd sich vollzieht. Um dies tun zu können, musste neben der Druckmessung noch die Konzentration eines der Reaktionsteilnehmer während der Reaktion fortlaufend bestimmt werden. Dies sollte durch Photometrieren des Chlors geschehen. Der ganze Aufbau der Apparatur musste sich naturgemäss hiernach richten.

Im Rot und Grün, wo man gut photometrieren kann, ist der Absorptionskoeffizient des Chlors zu klein hierfür. Gross ist er nur im dunklen Blau und im Violett, dafür ist aber hier das Auge gegen Helligkeitsunterschiede zu unempfindlich. Aber im Hellblau, wo die Empfindlichkeit des Auges vielleicht eben ausreicht, ist nach Messungen von v. Halban und Siedentopf[1]) der Absorptionskoeffizient schon so gross ($\varepsilon = 0{\cdot}406$, für $\lambda = 480\,\mu\mu$), dass es bei genügender Länge des Reaktionsrohres gelingen musste, zu photometrieren. Probemessungen mit einem König-Martens Photometer an Kaliumbichromatlösung ergaben eine Genauigkeit von 2%, was für meine Versuche zur Not ausreichen musste. Allerdings waren die Bedingungen hierbei bedeutend günstiger als für die geplanten Messungen am Chlor, da bei diesen geringe Konzentrationen und daher längere Gefässe und deswegen nur schwächeres Licht verwenden werden konnte. Immerhin versuchte ich auch die Bestimmung von Chlor, und der Erfolg war ganz befriedigend.

a) Versuchsanordnung.

Es musste nach obigem in der Längsrichtung des dafür am besten nahezu horizontal gestellten langen Reaktionsgefässes photometriert werden, dagegen schien es zweckmässiger, senkrecht dazu von oben zu belichten. Dies erforderte ein langes schmales Reaktionsgefäss, das

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 496.

zur Regelung der Temperatur mit einem Wassermantel umgeben und zum Schutz gegen fremdes Licht in einen Kasten eingebaut wurde.

Als Reaktionsgefäss diente daher ein 1 m langes Rohr von Supraxglas (Schott und Gen., Jena) mit planen Stirnwänden. Sein Durchmesser betrug 2·6 cm, sein Inhalt 536 cm^3. Nahe den Enden hatte das Gefäss zwei seitliche, kapillare Ansätze. Der eine führte zu einem Messingmembranventil, das mit der Chlorbombe in Verbindung stand. Der andere war mittels eines T-Stückes mit einem Quarzmanometer verbunden und endete in ein zweites Membranventil. Von letzterem führten Leitungen zur Pumpe und zu den Vorräten von Sauerstoff, Kohlenoxyd und zu einem Schliff, an den Gefässe mit anderen Gasen oder solche zur Entnahme von Analysenproben angesetzt werden konnten. Das Reaktionsgefäss war mit einem Glasmantel von 6 cm Durchmesser umgeben, durch den Kühlwasser floss. Mantel und Gefäss waren an ihren Enden durch mit Bakelit getränkte Korkringe verbunden. Letztere hielten monatelang auch gegen Wasser von 50° absolut dicht. Die Temperatur des Kühlwassers wurde an der Ein- und Austrittsstelle mit Quecksilberthermometern gemessen. Vor dem Reaktionsgefäss befand sich das Photometer, hinter ihm, auf eine optische Bank montiert, eine Linse mit Blende und die Photometrierlampe. Das Reaktionsgefäss befand sich zum Schutz gegen fremdes Licht in einem durch geeignete Löcher gut gelüfteten, innen schwarz angestrichenen Kasten von 100 cm Länge, 25 cm Breite und 40 cm Höhe, an dessen Deckel die Belichtungslampen angebracht waren. Da es für das Gelingen des Photometrierens nötig war, dass das ganze System fest gegeneinander eingestellt war, wurde der Holzkasten, die optische Bank und das Photometer auf ein starkes Brett fest aufmontiert. Das Ganze wurde, um dem Chlor die Diffusion im Reaktionsgefäss zu erleichtern, schräg aufgestellt und auf den Experimentiertisch aufgeschraubt.

b) Die photometrische Bestimmung des Chlors.

Es wurde ein Königsches Spektrophotometer in der Ausführung von Hildebrand[1]) benutzt. Es war ein Halbschattenapparat, der mit Vergleichslampe arbeitete. Bei einer Drehung um 360° konnten vier Ablesungen gemacht werden. Das Photometer wurde auf Wellenlängen mittels der *He*-Linien geeicht. Gelb: 581·6 $\mu\mu$, Grün: 492·2 $\mu\mu$, Indigoblau: 447·1 $\mu\mu$. Als Vergleichslampe diente eine zu 6 Volt und $^1/_2$ Amp. Zum Photometrieren wurde eine 3000 kerzige Osramprojektionslampe

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 349 (1908), geliefert von Schmidt & Haensch, Berlin.

benutzt, die bei 110 Volt brannte. Sie wurde mit einem Mantel aus Messingrohr umgeben, in den ein Loch von 2 mm Durchmesser gebohrt war. Der Mantel diente als Kühler und Blende. Infolge der grossen Flächenhelligkeit der Lampe und der starken Blende gelang es, mittels nur einer Linse, ein paralleles, homogenes Lichtbündel zu erzeugen, das trotz der grossen Entfernung des Photometers und der geringen Weite des Reaktionsgefässes zum Photometrieren stark genug war. Das Licht der Photometrierlampe konnte durch eine Falltür vom Reaktionsgefäss ferngehalten werden. Da während des Photometrierens die Phosgenbildung zu stark fortschritt, erwies es sich als praktisch, vor das Reaktionsgefäss ein Lichtfilter zu setzen, so dass wesentlich nur das zum Photometrieren benutzte Hellblau hindurchging, das nicht sehr stark absorbiert wurde. Hierzu wurde eine ausfixierte photographische Platte benutzt, die mit einer Lösung von Malachitgrün[1]) getränkt war, deren geeignete Konzentration durch Versuche ermittelt worden war. Durch ein System von Eisenwiderständen wurde die Spannung der Vergleichs- und auch der Photometrierlampe konstant gehalten. Sie lagen beide an der 220 Volt-Lichtleitung und wurden stets 1 Stunde vor Beginn des Versuches gezündet. Es wurde mit der Wellenlänge 467—68 $\mu\mu$ photometriert. Um die Genauigkeit der Methode festzulegen und zum Zwecke der Eichung wurden einige Versuche mit Chlor ausgeführt, deren Drucke gleichzeitig am Manometer gemessen wurden. Dabei zeigte es sich, dass die Genauigkeit der Messungen mit der Übung erheblich wuchs. Als Beispiel eine Messungsreihe:

$V_1 = 5{\cdot}7$ Volt. $V_2 = 105$ Volt.

$p\,Cl_2$	α_1	α_2	α_3	α_4	$\frac{\Sigma\alpha}{4}$	$\lg\frac{J_0}{J}$	Cl_2 gef.
0	23·1 23·25	156·6 156·6	203·2 203·2	337·15 337·60	23·12		0
493	37·8 37·0	— 143·0	217·1 217·9	323·1 323·0	37·25	0·445	493
446	36·0	143·4	215·85	323·8	36·16	0·412	456
386	33·6	145·6	214·1	325·2	34·32	0·348	386
316	31·9	148·0	212·15	327·9	32·05	0·277	307
259	30·2	149·0	210·0	329·4	30·70	0·232	258
187	28·6	151·3	208·4	331·2	28·57	0·176	187
131	27·3	153·1	207·1	332·8	27·12	0·120	133
76·3	25·3	154·8	205·5	334·4	25·40	0·072	79

[1]) Jung in Stähler, Handb. d. Arbeitsmethod. d. anorg. Chem. Kap. Photochem. Arbeitsmethod.

Es zeigt sich also, dass die Methode, obwohl mühsam und für das Auge sehr anstrengend, durchaus verwendbar ist. Die gefundenen Chlordrucke stimmen ganz erträglich mit den angewandten überein, und ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass, wenn die Chlorabnahme eine Funktion der Zeit ist, das Herausfallen einzelner Werte und auch die Streuung durch grafische Abgleichung zum grossen Teil abgeglichen werden kann. Es schien daher aussichtsvoll, in der geplanten Weise durch Druckmessungen die Summe der beiden Reaktionen

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

und

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

und durch Photometrierung des Chlors die erste für sich zu verfolgen.

c) Ausführung der Versuche.

Chlor und Kohlenoxyd wurden auf die eingangs erwähnte Art gewonnen, wobei das Kohlenoxyd in einem Schwefelsäuregasometer aufbewahrt wurde. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33 %iger Kalilauge hergestellt, durch erhitzten *Pd*-Asbest und durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geführt und dann ebenfalls in einem Schwefelsäuregasometer aufgefangen.

Als Lichtquelle dienten sechs 60 Watt-Nitralampen für 220 Volt, die in gleichen Abständen am Deckel des Kastens befestigt waren. Das Licht durchsetzte zunächst oberhalb des Reaktionsgefässes eine Lage 6 mm starker Bleiglasplatten, so dass nur Licht von einer Wellenlänge $> 405\ \mu\mu$ für die Reaktion von Einfluss war. Unter diesen Bedingungen kann man bei der geringen Dicke des Reaktionsgsfässes mit einer Lichtabsorption proportional der Chlorkonzentration rechnen.

d) Die Vorversuche.

Das Reaktionsgefäss war, bevor es eingebaut wurde, mit heisser Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gewaschen worden. Später wurde es mit der Diffusionspumpe ausgepumpt und zwei Wochen mit Chlor gefüllt stehen gelassen, wobei die Membranventile wochenlang absolut dicht hielten. Die Füllung des Gefässes fand stets so statt, dass zunächst Chlor eingelassen wurde, darauf Kohlenoxyd und zuletzt Sauerstoff. Korrektionen für die Konzentration der Gase wegen der schädlichen Räume des Quarzmanometers und der Ventile wurden nicht gemacht, da das Reaktionsgefäss im Vergleich zu ihnen sehr gross war. Die Mischzeit betrug 1 bis 2 Stunden. Um von dem Draper-

effekt, der wegen der starken Wärmetönung der Kohlensäurebildung recht beträchtlich ist, unabhängig zu werden, wurde vor jeder Druckablesung das Licht ausgeschaltet und erst gemessen, wenn sich der Zeiger des Quarzmanometers in Ruhe befand. Da die Lampen trotz der Luftkühlung stark heizten, wurde durch den Kühler ein kräftiger Strom Wasser geleitet. Anfangs wurde Leitungswasser, bei späteren Versuchen, als sich infolge von feuchter Witterung Wasserdampf auf dem Gefässmantel niederschlug, solches von 20° bis 25° C benutzt. Trotzdem konnte, besonders bei Versuchen mit kleinen Konzentrationen, wo lange belichtet werden musste, nicht verhindert werden, dass die Temperatur allmählich stieg. Zur Umrechnung wurde dann das Mittel aus der Temperatur des einströmenden und des ausströmenden Wassers benutzt. Dies ist für den Beginn der Reaktion nur in allererster Annäherung richtig. Die ersten Werte werden hierdurch etwas zu klein, die folgenden etwas zu gross. Für kleine Drucke ist der Fehler sehr gering.

Es wurden zunächst Versuche mit je etwa 200 mm Chlor und Kohlenoxyd und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen gemacht (etwa 25 bis 200 mm O_2). Hierbei zeigte sich nun, sowohl photometrisch als auch durch Gasanalysen, dass zunächst fast ausschliesslich der Sauerstoff zur Kohlensäurebildung verbraucht wurde. Phosgenbildung tritt erst merklich bei geringen Sauerstoffdrucken auf. Eine Grenze hierfür lässt sich schlecht angeben, da diese mit der Änderung der Chlor- und Kohlenoxydkonzentration wechselt. Ein Nebeneinanderherlaufen beider Reaktionen tritt praktisch nicht auf, wenigstens nicht in dem Masse, dass es durch die doch nur mässig genaue Photometrierung des Chlors zu verfolgen wäre. Als Beispiel diene folgender Versuch 3, bei dem ausser der photometrischen Chlorbestimmung auch eine solche durch Entnahme von Gasproben und Titration mit Thiosulfat ausgeführt wurde.

Es bedeutet p die Gesamtdruckabnahme, α den Winkel am Photometer, $Na_2S_2O_3$ die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung, die der Gasanalyse entnommen sind. Cl_2: die Millimeter Chlor, die diesen Werten entsprechen, während (Cl_2 theor.) die Anzahl der Millimeter Chlor angeben, die vorhanden sein müssten, wenn der Chlordruck nur durch die Entnahme der Proben für die Analysen verringert worden wäre, wenn also nur Kohlensäurebildung und keine von Phosgen aufgetreten wäre. Die photometrisch erhaltenen Werte streuen etwas, die gasanalytisch gewonnen Werte liegen sämtlich 3 bis 5 mm zu tief, was davon herrührt, dass das Membranventil mit seiner sehr feinen

Öffnung einen vollständigen Druckausgleich zwischen Gaspipette und Reaktionsgefäss sehr verzögert. Versuche mit reinem Chlor ergaben ebenfalls stets entsprechend zu niedrige Chlorwerte.

3. $T = 21°$; Cl_2 297 mm; CO 297·9 mm; O_2 95·4 mm;
$\alpha_0 = 27{\cdot}92 \sim 1{\cdot}2$ mm Cl_2.

p	α	$Na_2S_2O_3$	Cl_2	Cl_2 theor.
0	37·61		296	297
24·6		7·55	276	282
52·3	37·07		286	282
123·1	35·92		248	250
134·6		6·05	221	226
176	33·85		179	184

Die Gaspipette hatte ein Volumen von etwa 25 cm³, so dass nach jeder Gasentnahme der Druck im Gefäss um etwa $^1/_{20}$ sank.

Aus diesen Zahlen folgt also, dass die beiden Reaktionen in erheblichem, mindestens in photometrisch verfolgbarem Masse nicht nebeneinander verlaufen. Daher trat im Thema meiner Arbeit eine Verschiebung ein. Es handelte sich von jetzt an lediglich darum, die sensibilisierte Kohlensäurebildung zu untersuchen. Hierzu genügte natürlich eine einfache Druckbestimmung während der Reaktion. Es wurde dieselbe Apparatur verwendet.

d) Die Induktion.

Alle Versuche zeigten zunächst ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit, die dann eine Zeit lang konstant blieb, um schliesslich langsam zu fallen.

Es lag nahe, zu vermuten, dass dieser Gang der Reaktionsgeschwindigkeit durch irgendeine Induktionswirkung hemmender Substanzen bedingt war. Wobei letztere durch die Reaktionsteilnehmer selbst in das Reaktionsgefäss eingeführt werden konnten und während der Reaktion langsam verbraucht wurden. Es ist bekannt, dass hemmende Substanzen häufig durch Belichten zerstört werden. Um nun festzustellen, durch welches der Gase die Verunreinigungen eingeführt wurden, wurden die einzelnen Gase schon vor der Reaktion belichtet.

Dabei zeigte es sich, dass eine Vorbelichtung von Sauerstoff mit Chlor die Induktion bei nachherigem Zusatz von Kohlenoxyd nicht

verschwinden lässt, ebenso wenig die von wenig Chlor mit dem gesamten Kohlenoxyd, dem nachher Chlor und Sauerstoff beigemischt wurden.

Daraus musste geschlossen werden, dass das Chlor die hemmenden Verunreinigungen mitbringt. Diese hatten sich bei den sauerstoffreien Versuchen von Süssenguth und Harteck, von denen die letzteren mit dem gleichen Chlor gemacht worden waren wie meine Messungen, kaum bemerkbar gemacht.

Dies Verhalten konnte nur so erklärt werden, dass die hemmende Substanz bei der Phosgenbildung schnell zerstört wird, während dies bei der Kohlensäurebildung nicht der Fall ist, zum mindesten sehr lange dauert. Dies wurde durch die Versuche bestätigt.

Es wurde zunächst das gesamte Chlor und Kohlenoxyd belichtet, bis sich etwa 20 mm Phosgen gebildet hatten, dann erst wurde Sauerstoff zugegeben und nach der üblichen Mischzeit die Reaktion verfolgt (Versuch 18 und 19). Bei 18 wurde diese Vorbelichtung angewandt, bei 19 nicht.

18. $T = 13{\cdot}5° \pm 0{\cdot}2°$;
$Cl_2 = 96{\cdot}2$ mm; $CO = 94{\cdot}6$ mm;
$O_2 = 284{\cdot}3$ mm; $COCl_2 = 18{\cdot}6$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$
0	493·7	0
3	481·6	4·03
6	471·5	3·37
9	463·7	2·60
12	458·0	1·90
17	450·6	1·48
26	446·4	0·47
47	—	0·0

19. $T = 13{\cdot}6° \pm 0{\cdot}3°$;
$Cl_2 = 95{\cdot}3$ mm; $CO = 93{\cdot}7$ mm;
$O_2 = 288{\cdot}7$ mm; $COCl_2 = 0$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$
0	477·2	0
5	469·9	1·46
10	462·1	1·56
15	455·1	1·40
24½	443·3	1·12
35½	434·6	0·79
45½	431·1	0·35
92	430·3	0·02

Bei Versuch 18 ist die Induktionsperiode verschwunden, aber vor allen Dingen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Anfang an ganz erheblich grösser als bei Versuch 19 und den früheren Versuchen. Daher wurden alle folgenden Versuche stets so ausgeführt, dass zunächst Chlor und Kohlenoxyd eingelassen und bis zur Bildung von zirka 20 mm Phosgen belichtet wurden. Erst dann wurde der Sauerstoff zugegeben und nach der üblichen Mischzeit gemessen. Die Versuche waren nun durchweg reproduzierbar, obwohl zwischen manchen Zeitdifferenzen bis zu zwei Monaten lagen.

e) Der Einfluss der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es war die Abhängigkeit der Kohlensäurebildung vom Chlor-, Kohlenoxyd- und Sauerstoffgehalt des Gasgemisches und von der Konzentration der Reaktionsprodukte, nämlich Kohlensäure und Phosgen zu untersuchen.

Schon Bütefisch[1]) hatte festgestellt, dass Kohlensäure ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dasselbe liess sich für Phosgen (Versuch 27 und 29, S. 253) zeigen, aber auch für Sauerstoff oberhalb einer gewissen Grenze gilt es, nämlich sobald $[O_2] > 100$ mm. Das Kohlenoxyd ging dagegen mit der Wurzel aus seiner Konzentration, und das Chlor als $[Cl_2]^{0.71}$ in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein, so dass sich für die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlensäure folgende Formel ergab:

$$d\frac{CO_2}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{0.71} \cdot [CO]^{1/2}.$$

Allerdings ist nicht ganz ohne weiteres statthaft, die Druckabnahme ausschliesslich auf Rechnung der Kohlensäurebildung zu setzen. Dies ist nur erlaubt, wenn der Chlorgehalt klein, und der Sauerstoffgehalt gross ist; dann tritt praktisch ganz ausschliesslich Kohlensäurebildung ein. Die bei völligem Ablauf der Reaktion erreichte Druckabnahme ist dann genau gleich der für $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$. Ist aber $Cl_2 > 50$ mm, so gilt dies nicht mehr, es tritt dann die Phosgenbildung ein. Die gebildete Phosgenmenge lässt sich aus p_{Anfang} und p_{Ende} berechnen. Sie ist immer klein; z. B. für 300 mm CO, 300 mm Cl_2, 200 mm O_2, 8 mm $COCl_2$. Die ihr entsprechende Druckabnahme wäre von der beobachteten abzuziehen, um die reine Bildung von Kohlendioxyd zu erhalten. Aber es lässt sich nicht bestimmen, ob sich das Phosgen am Anfang, oder am Ende, oder gleichmässig während der Reaktion bildet. Da die Phosgenmenge jedoch immer klein ist, so begeht man in keinem Falle einen wesentlichen Fehler, wenn man eine gleichmässige Phosgenbildung annimmt. Die Korrektionen für Δp bei $Cl_2 > 50$ mm wurden unter dieser Annahme berechnet.

Es wurden Versuche mit Sauerstoffkonzentrationen von 1—600 mm gemacht. Es zeigte sich hierbei, wie auch schon erwähnt, dass eine Vermehrung der Sauerstoffkonzentration über eine gewisse Grenze die Geschwindigkeit der Kohlensäurebildung kaum noch erhöht. Bei Konzentrationen über 100 mm O_2 ist die Reaktionsgeschwindigkeit vom

[1]) Bütefisch loc. cit.

Sauerstoffgehalt praktisch unabhängig. (Versuch 31 und 36, S. 253 u. 254.) Von 100 mm an abwärts wird die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration langsam stärker, doch geht der Sauerstoff bis 10 mm sicherlich noch nicht proportional mit seiner Konzentration in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Man erkennt dies aus dem Fallen der Konstanten k_c mit fortschreitender Reaktion, während $\frac{k_c}{O_2}$ steigt. Die Versuche mit kleinen Konzentrationen sind zum Berechnen exakter Reaktionsgeschwindigkeiten und von Konstanten ungeeignet, da infolge der Messung kleiner Druckunterschiede sich die Fehler der Messmethode und die Induktion stärker bemerkbar machen. Vor allem aber tritt, sobald mit keinem oder nur geringem Sauerstoffüberschuss gearbeitet wird, besonders gegen Ende der Reaktion, die Phosgenbildung erheblich in Konkurrenz mit der Kohlensäurebildung, so dass aus der Druckänderung unmöglich auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer der beiden Reaktionen geschlossen werden kann. Andererseits ist die photometrische Bestimmung der Chlorabnahme für so kleine Änderungen des Chlorgehalts nicht genau genug.

Die Kohlenoxydkonzentration wurde bei den Versuchen bis zu einem Verhältnis 1 : 20, die Chlorkonzentration im Verhältnis 1 : 25 variiert. Es zeigte sich, dass für den ganzen Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Kohlenoxydkonzentration war (Versuch 37, S. 255), dass dagegen das Chlor mit einer gebrochenen Potenz in die Gleichung eingehen musste (Versuch 23 und 20, S. 254).

Die Konstanten dieser Versuche sind nach der Gleichung

$$+\frac{d[CO_2]}{dt} = k_c \cdot [CO]^{1/2}$$

integriert

$$k_c = \frac{(a - 2x_1)^{1/2} - (a - 2x_2)^{1/2}}{t_2 - t_1}$$

von Punkt zu Punkt berechnet worden, wobei sich also k_c mit der Chlorkonzentration ändert. Es bedeutet a die Anfangskonzentration des Kohlenoxyds und x die Druckänderung, also $2x$ das verschwundene Kohlenoxyd.

Die einzelnen k_c-Werte stimmen bis zu 80—90% Umsatz recht gut überein. Das Streuen und die manchmal zu kleinen Anfangswerte mögen zum grossen Teil durch Temperaturschwankungen bedingt sein (s. o. S. 248). Für das starke Fallen gegen Ende der Reaktion kann keine eindeutige Erklärung gegeben werden.

27. $T = 23{\cdot}9 \pm 0{\cdot}2°$; $Cl_2 = 140$ mm; $CO = 91{\cdot}7$ mm; $O_2 = 286{\cdot}0$ mm; $COCl_2 = 30{\cdot}2$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$ korr.	$10 \cdot k_c$
0	547·9	0		
1	542·9	5·0	4·9	5·4
2	537·1	5·8	5·6	6·4
3½	529·8	4·9	4·73	5·9 5·8
5	523·7	4·06	4·00	5·7
6½	518·3	3·6	3·53	5·7
8½	512·4	2·95	2·9	5·6
11	507·8	1·84	1·84	
15	504·1	0·92	0·92	

29. $T = 13{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3°$; $Cl_2 = 142{\cdot}2$ mm; $CO = 95{\cdot}4$ mm; $O_2 = 284{\cdot}3$ mm; $COCl_2 = 90{\cdot}6$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$ korr.	$10 \cdot k_c$
0	612·5	0		
1	607·3	5·2	5·15	5·6
2	602·1	5·2	5·15	5·7
3½	594·9	4·8	4·7	5·8
5	588·7	4·0	3·9	5·5 5·7
6½	583·7	3·33	3·3	5·3
8	576·8	3·45	3·4	6·1
10	572·1	2·35	2·33	5·4
14	567·4	1·17	1·15	
20	565·5	0·32	0·32	

31. $T = 14° \pm 0{\cdot}5°$; $Cl_2 = 47{\cdot}5$ mm; $CO = 98{\cdot}8$ mm; $O_2 = 95{\cdot}4$ mm; $COCl_2 = 18{\cdot}8$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	260·1	0	
2	255·0	2·55	2·6
4	250·2	2·40	2·55
6½	245·7	1·80	2·2
9	240·7	2·0	2·44
12	235·2	1·83	2·43 2·44
15	230·2	1·67	2·47
19	224·4	1·45	2·32
23	229·2	1·05	2·20
28	215·6	0·92	2·56
35	211·3	0·61	2·60
40½	210·1	0·22	
46½	209·5	0·10	

36. $T = 13{\cdot}5 \pm 0{\cdot}4°$; $Cl_2 = 49{\cdot}2$ mm; $CO = 95{\cdot}2$ mm; $O_2 = 562{\cdot}8$ mm; $COCl_2 = 15{\cdot}5$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	722·7	0	
2	717·7	2·5	2·6
4	713·0	2·35	2·7
6	706·9	2·44	2·9
9	701·5	2·16	2·84
$11^1/_2$	697·3	1·68	2·56 2·62
$14^1/_2$	691·7	1·87	3·0
$17^1/_2$	688·1	1·20	2·2
$21^1/_2$	628·8	1·33	2·8
$26^1/_2$	678·6	0·84	2·54
$31^1/_2$	676·4	0·44	2·0
$37^1/_2$	675·3	0·18	
$47^1/_2$	674·8	0·05	

23. $T = 14 \pm 0{\cdot}2°$; $Cl_2 = 12{\cdot}4$ mm; $CO = 95{\cdot}2$ mm; $O_2 = 284$ mm; $COCl_2 = 18{\cdot}9$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	410·5	0	
6	405·4	0·85	0·89
12	399·9	0·91	1·05
21	393·0	0·77	0·93
29	387·4	0·70	0·94 0·99
40	380·2	0·65	1·02
50	374·0	0·62	(1·17)
65	368·0	0·40	1·02
80	364·5	0·23	0·93

20. $T = 13{\cdot}3 \pm 0{\cdot}2°$; $Cl_2 = 290$ mm; $CO = 93$ mm; $O_2 = 285$ mm; $COCl = 6{\cdot}6$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$ korr.	$10 \cdot k_c$
0	729·6	0		
$1^1/_2$	717·5	8·06	7·95	9·0
3	706·9	7·0	6·95	9·1
$4^1/_2$	697·9	6·0	5·9	9·7 9·2
6	691·2	4·68	4·5	9·1
8	687·0	2·10	2·05	
13	683·0	0·8	0·8	
28	682·5	0·0		

37. $Tl = 14{\cdot}1 \pm 0{\cdot}5°$; $Cl_2 = 47{\cdot}8$ mm; $CO = 380{\cdot}5$ mm; $O_2 = 286{\cdot}8$ mm; $COCl_2 = 19{\cdot}5$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	734·6	0	
2	725·3	4·45	2·40
4	716·5	4·4	2·36
6	707·2	4·65	2·45
8½	696·02	4·4	2·72
11	685·9	4·12	2·40
13½	675·9	4·0	2·40
16	666·1	3·92	2·48 2·46
18¼	658·2	3·51	2·22
21½	646·4	3·54	2·43
24½	636·3	3·37	2·39
27½	625·6	3·57	2·63
30½	606·1	2·94	2·58
34	606·1	2·94	2·47
37½	595·5	2·74	2·51
42	585·5	2·64	2·50
46	574·7	2·16	2·56
50	566·5	2·05	2·75
54	560·1	1·60	2·52
59	553·5	1·32	2·22
64	548·8	0·93	2·20
74	543·9	0·40	
110	541·8	0·06	

Auch in der Dissertation von Bütefisch finden sich schon zwei Versuchsreihen, die durchaus nach der von mir benutzten Gleichung verlaufen, es sind die folgenden:

Bütefisch 41a.

$Cl_2 = 96{\cdot}3$ mm; $CO = 158{\cdot}7$ mm; $O_2 = 123{\cdot}8$ mm; $CO_2 = 264{\cdot}6$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	691·6	0	
8	675·8	1·98	1·54
16	662·5	1·66	1·42
24	650·3	1·53	1·49
40	630·9	1·21	1·62
56	618·6	0·76	1·50
72	612·4	0·39	1·48
104	611·2	0·04	

Bütefisch 63.

Die Lichtquelle ist hier eine andere wie bei 41a.
$Cl_2 = 93$ mm; $CO = 194{\cdot}0$ mm; $O_2 = 190{\cdot}5$ mm.

t	p	$\frac{dx}{dt}$	$10 \cdot k_c$
0	483·3	0	
5	465·7	3·52	2·6
10	450·1	3·12	2·5
15	436·1	2·80	2·5
20	423·1	2·60	2·7
25	411·8	2·26	2·8
30	402·3	1·90	2·6
35	394·7	1·52	2·7
40	388·5	1·24	3·0
45	385·2	0·66	2·8
50	383·7	0·30	

Um die Funktion festzustellen, mit der die Intensität des absorbierten Lichts in die Gleichung eingeht, wurde die Lichtintensität durch eine Blende herabgesetzt. Die Blende bestand aus einem Rost möglichst gleichmässig über die Länge des Reaktionsrohres verteilter Messingstreifen. Die Blende liess $^1/_4$ des ursprünglichen Lichts durch und war, um Reflektionen zu vermeiden, schwarz gestrichen. Sie wurde zwischen Reaktionsrohr und Lampen etwa 15 cm über diesem angebracht. Es wurden 3 Paar Versuche gemacht, je einer mit Blende. Um homogenes Licht zu bekommen, wurden beim ersten Versuch zwei Lagen Mattglas unter der Blende angebracht, beim zweiten Versuch je eine Lage über und unterhalb der Blende, und beim dritten Versuch wurde eine 2 mm starke Opalglasplatte unter die Blende gelegt. Das Opalglas zerstreute das Licht ausserordentlich stark, so dass in letzterem Fall sicherlich homogenes Licht vorhanden war.

Das Verhältnis der Konstanten aus den Versuchen ohne Blende zu den entsprechenden mit Blende ist in allen drei Fällen ungefähr das gleiche, nämlich:

$$\frac{5{\cdot}0}{1{\cdot}66} = 3{\cdot}0 \qquad \frac{4{\cdot}20}{1{\cdot}56} = 2{\cdot}69 \qquad \frac{2{\cdot}39}{0{\cdot}90} = 2{\cdot}66.$$

Hierbei sind die beiden letzten Werte infolge der besseren Lichtverhältnisse die zuverlässigeren. Ich werde für die Rechnungen 2·68 benutzen. Rechnet man formal aus, mit welcher Potenz die Lichtintensität in die Gleichung für die Kohlensäurebildung eingeht, so erhält man: $4^x = 2{\cdot}68$, $x = 0{\cdot}71$.

Es besteht also die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot I_{abs.}^{0.71} \cdot [CO]^{1/2}$.

Da $I_{abs.} = I_0 \cdot [Cl_2]$ ist, so muss daher auch gelten

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot [Cl_2]^{0.71} \cdot [CO]^{1/2}.$$

Wie folgende Tabelle zeigt, stimmt dies gut mit den Versuchen überein, wo wir die Chlorkonzentration änderten und die Lichtintensität konstant liessen.

Nr.	O_2	CO	Cl_2	T	$10 \cdot k_c$	$\frac{k_c}{[Cl_2]^{0.71}} \cdot 10^2$
23	284	95	12·4	14·1	0·99	1·66
24	283	97	12·2	14·5	1	1·69
38	94	96	11·7	15·2	0·86	1·50
25	282	94	47·6	14·2	2·53	1·63
30	580	99	47·7	13·7	2·55	1·64
31	95	99	47·5	14	2·44	1·57
35	95	95	42	13·6	2·12	1·49
36	563	95	49·2	15·5	2·62	1·64
60	255	168	46	13·7	2·53	1·67
33	287	96	48·4	13·5	2·62	1·67
63	265	178	78	13·5	3·67	1·66
18	284	95	96	13·5	4·1	1·61
22	274	94	96	14	3·9	1·53
27	286	92	140	13·8	5·80	1·73
29	284	95	142	13·8	5·7	1·69
26	250	95	320	13·9	10·1	1·76
28	281	93	281	13.8	9·1	1·72
34	286	96	286	13·8	8.3	1·50
48	336	177	284	22·5	9·2	1·67
20	285	93	290	13·3	9·2	1·64

Die Konstanten der Versuche 38, 31, 35 liegen wegen des geringen Sauerstoffgehaltes, wie schon früher erwähnt, um 10% tiefer als die übrigen.

f) Der Temperaturkoeffizient der sensibilisierten Kohlensäurebildung.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden je 2 Versuche bei 13° und 40° gemacht. Die höhere Temperatur wurde dadurch erhalten, dass ein starker Strom warmes Wassers durch den Kühler geleitet wurde, das in einem Warmwasserofen nach Junkers auf die betreffende Temperatur gebracht war. Man erhält auf diese Weise leicht einen auf ± 1° konstanten starken Strom warmen Wassers. Diese Konstanz genügte für die Versuche vollkommen.

Nr.	O_2	CO	Cl_2	T Grad	$k_c \cdot 10$	$\frac{k_c+10}{k_c}$
60	255	168·3	46	14	2·52	0·94
61	260	175·5	45·4	40·5	2·13	
62	264·6	174·8	90	13·5	3·92	0·95
63	263·7	174·2	90	40·1	3·41	
					Mittel	0·95

Der Temperaturkoeffizient beträgt pro 10° 0,95.

g) Die Quantenausbeute bei der Kohlensäure- und Phosgenbildung.

Die grosse Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlensäurebildung liess eine grosse Quantenempfindlichkeit vermuten. Zur genaueren Bestimmung derselben wurde die Apparatur mit Ozon geeicht, d. h. es wurde aus dem Ozonzerfall mit Licht bei Gegenwart von Chlor die absorbierte Lichtmenge bestimmt. Nach Bonhoeffer[1]) zerfallen für ein absorbiertes $h\nu$ zwei Molekeln Ozon. Bonhoeffers Messungen wurden mit Licht von der Wellenlänge $\lambda = 405\ \mu\mu$ und $436\ \mu\mu$ ausgeführt. In diesem Gebiet liegt auch der Schwerpunkt unserer Absorption. Das Ozon wurde nach der von Riesenfeld und Schwab[2]) angegebenen Methode hergestellt und in einem mit Schliff versehenen Gefäss, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde, aufbewahrt. Um Explosionen zu vermeiden, wurde zunächst Chlor in die Apparatur gelassen. (Ein Ozon-Clorgemisch explodiert schwer[3]).) Dann wurde das Gefäss mit Ozon an die Apparatur angeschlossen und langsam ein Ozon-Sauerstoffgemisch hinein-

a) $Cl_2 = 377$ mm; $T = 14°$.

t min	p	D	$D+L$	L
0	693·2	3·3		
1·60	689·9		6·2	3·2
2·60	683·7	2·7		
3·60	681·0		3·9	1·7
4·60	677·1	1·4		
5·60	687·7		3·5	2·3
6·60	672·2	0·9		
7·60	671·3		2·4	1·6
8·60	668·9	0·7		
9·60	668·2		2·6	2·1
10·60	665·6	0·3		
11·60	665·3		Mittel	2·2

b) $Cl_2 = 382$ mm; $T = 14{\cdot}7°$.

t min	p	D	$D+L$	L
0	632·5	1·8		
1·60	630·7		3·8	2·5
2·60	626·9	0·8		
3·60	626·1		3·1	2·4
4·60	623·0	0·5		
5·60	622·5		2·7	2·4
6·60	619·9	0·2		
7·60	619·6		Mittel	2·4

[1]) Bonhoeffer, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, S. 94.
[2]) Riesenfeld und Schwab, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, S. 599.
[3]) Paddelt, Diss. Berlin, 1925.

destilliert. Hierauf wurde wieder Chlor zugegeben. Nach mehrstündiger Mischzeit wurde belichtet, und von Stunde zu Stunde die Licht- und Dunkelreaktion gemessen. Es erwies sich als praktisch, nicht zu konzentrierte Ozongemische zu verwenden, da sonst die Dunkelreaktion im Vergleich zur Lichtreaktion zu gross war.

Wir haben hiernach im Durchschnitt eine stündliche Druckzunahme von 2·3 mm, d. h. eine stündliche Zersetzung von 2 . 2·3 mm Ozon.

Für die Kohlensäurebildung beträgt die Geschwindigkeitskonstante für 286 mm Chlor 0·89, für $Cl_2 = 380$ mm ergibt sich daraus

$$89 \cdot \left(\frac{380}{286}\right)^{0{\cdot}71} = 1{\cdot}098.$$

Man erhält hieraus für $^1/_2$ Atmosphäre Chlor und Kohlenoxyd eine Reaktionsgeschwindigkeit von

$$\frac{dx}{dt} = 11 \cdot 380^{1/2} . 10^{-1} = 21{\cdot}5 \text{ mm } CO_2/\text{Min.}$$

Dies entspricht einem stündlichen Umsatz von

$$21{\cdot}5 \cdot 60 \cdot 2 = 1288 \cdot 2 \text{ mm } COCl_2.$$

Da die Quantenempfindlichkeit von Ozon 2 ist, ergibt sich für die Bildung von Kohlenoxyd $\frac{1288 \cdot 2}{2{\cdot}3} = 1120$ Molekeln je Quant.

Die Genauigkeit der Methode ist nicht allzu gross. Es ist dies in den Arbeiten mit Ozon begründet. Ich möchte für die Messungen eine Genauigkeit von etwa 20% angeben.

Da die Apparatur nun einmal geeicht war, war es ein Leichtes, auch die Quantenausbeute für Phosgen zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Phosgenbildung bei verschiedenen Konzentrationen verfolgt und die Konstanten nach der Formel von Süssenguth berechnet. Es ergab sich als Mittelwert für die Konstante $k = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$.

Für $CO = Cl_2 = {}^1/_2$ Atmosphäre erhält man dann eine Reaktionsgeschwindigkeit von $\frac{dx}{dt} = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-4} \cdot 380^{1/2} \cdot 380^{1/2} = 110$ mm $COCl_2$/Min. Hieraus ergibt sich ein stündlicher Umsatz von 6600 mm $COCl_2$ und eine Quantenausbeute von $\frac{6600}{2{\cdot}3} = 2870$ Mol/$h\nu$.

Für Licht von $\lambda > 405$ $\mu\mu$ beträgt demnach für die benutzten Konzentrationen die Ausbeute für Kohlensäure etwa 1000, und für Phosgen etwa 3000 Mol/$h\nu$.

h) Schluss.

Zusammenfassend möchte ich über die Sauerstoffhemmung bei der Phosgenbildung und die durch Chlor sensibilisierte Kohlensäurebildung folgendes sagen. Schon kleine Sauerstoffmengen, 1 mm und weniger genügen, setzen die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens stark herab. Die kleinen Sauerstoffmengen werden während der Reaktion nur langsam verbraucht. Die Art der Hemmung und des Sauerstoffverbrauches ist nicht bekannt. Steigt der Sauerstoffgehalt, so nimmt die Hemmung zu, aber nicht proportional zur Sauerstoffkonzentration, sondern schwächer. Dies mag vielleicht dadurch bedingt sein, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt zugleich stärkere Kohlensäurebildung einsetzt, bis wieder kleine Konzentrationen vorhanden sind, die dann, wie schon beschrieben, die Reaktion beeinflussen. Überschreitet der Sauerstoffgehalt eine gewisse Grenze, so tritt die Phosgenbildung gegenüber der Kohlensäurebildung ganz zurück. Dies tritt schon von 10 mm Sauerstoff an ein. Sind mehr als 100 mm Sauerstoff zugegen, so geht die Kohlensäurebildung nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{0{\cdot}71} \cdot [CO]^{1/2}$ vonstatten.

Ist der Sauerstoff im Überschuss vorhanden, d. h. $O_2 > 2CO$, dann tritt während des ganzen Reaktionsverlaufes fast reine Kohlensäurebildung auf. Doch niemals ganz ausschliesslich, in kleinem Ausmass findet stets eine Phosgenbildung statt. Sie beträgt einige Millimeter und hängt vom Chlor- und Kohlenoxydgehalt ab. Diese Phosgenbildung lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass auch bei Zimmertemperatur Phosgen auf eine Art gebildet wird, auf die der Sauerstoff ohne Wirkung ist. Es ist sehr wohl möglich, dass neben der Phosgenbildung, die nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{3/2} \cdot [CO]^{1/2}$ stattfindet, und die stark sauerstoffabhängig ist, auch in geringen Massen eine Phosgenbildung nach der für hohe Temperaturen gültigen Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^2 \cdot [CO]$ statthat, bei der nachgewiesenermassen keine Sauerstoffhemmung auftritt.

Was die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^{0{\cdot}71} \cdot [CO]^{1/2}$ anbetrifft, so wird der gebrochene Exponent des Chlors sicherlich durch das Nebeneinanderherlaufen mehrerer, mindestens aber zweier Reaktionen vorgetäuscht, deren Geschwindigkeit das eine Mal von der Wurzel, das andere Mal von einer höheren Potenz des Chlors abhängt. Es ist versucht worden,

ein Schema aufzustellen, das diese Gleichung erklären kann. Es ist jedoch nicht gelungen, einen Ausdruck zu gewinnen, der mit obiger Gleichung über ein grösseres Intervall übereinstimmt. Es ist infolgedessen auch nicht möglich, festzustellen, wie die Kohlensäurebildung vonstatten geht und wie vor allen Dingen die Lichtenergie vom Chlor auf das Kohlenoxyd bzw. den Sauerstoff übertragen wird.

III. Zusammenfassung.

1. Sauerstoff hemmt die thermische Phosgenbildung bei 160° nicht. Die Geschwindigkeitsgleichung auch bei dieser Temperatur ist

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_c[Cl_2]^{3/2}\cdot[CO] \quad \text{mit } k_c = 3{\cdot}4\cdot 10^{-3}.$$

2. Es wird eine Methode zum Photometrieren von Chlor angegeben und deren Genauigkeit bestimmt.

3. Es wird die durch Chlor sensibilisierte photochemische Kohlensäurebildung untersucht. Für Sauerstoffkonzentrationen oberhalb 100 mm geht diese nach der Gleichung vonstatten:

$$+\frac{d[CO_2]}{dt} = k\cdot[Cl_2]^{0{\cdot}71}\cdot[CO]^{1/2}.$$

4. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt für 10° 0·95.

5. Die Ausbeute für Licht mit $\lambda > 405\ \mu\mu$ beträgt bei Konzentrationen von $^1/_2$ Atmosphäre Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff für die Kohlensäurebildung etwa 1000 Molekeln/$h\nu$, bei $^1/_2$ Atmosphäre Chlor und Kohlenoxyd für die Phosgenbildung 3000 Molekeln/$h\nu$.

6. Eine Deutung für den diesen Beobachtungen zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus kann noch nicht gegeben werden.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Professor Bodenstein ausgeführt, dem ich für seine Ratschläge bei ihrer Durchführung und sein stetes Interesse zu grossem Danke verpflichtet bin.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über Lösungs- und Verdünnungswärmen von Alkalisalzen in Elektrolytlösungen mit gleichem Kation.

Von

Josef Holluta und Hans Werner.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 27.)

I. Einleitung.

Seit der Aufstellung der Theorie der verdünnten Lösungen durch J. H. vant'Hoff haben die Wärmetönungen, welche den Lösungsvorgang begleiten, ein besonderes Interesse gewonnen. Ihre experimentelle Bestimmung reicht aber schon in die Anfänge der Thermochemie zurück, was wohl mit der leichten Zugänglichkeit und der einfachen Reindarstellung vieler der hierfür in Betracht kommenden Stoffe zusammenhängt. Trotz eines ausserordentlich grossen experimentellen Materials, das sich im Laufe der Jahrzehnte angesammelt hat, sind wir über die Lösungs- und Verdünnungswärmen sehr vieler Stoffe auch heute noch nicht mit genügender Genauigkeit unterrichtet, ja es war sogar lange Zeit zu beobachten, dass über die Begriffbildung auf dem Gebiete derartiger Wärmetönungen völlige Unklarheit herrschte.

Erst in den letzten Jahrzehnten wurden exakte Messungen dieser Art angestellt, die sich jedoch grösstenteils mit der Ermittlung von Lösungs- und Verdünnungswärmen reiner Stoffe in einem einheitlich zusammengesetzten Lösungsmittel beschäftigten. Dabei ergaben sich besonders bei den Elektrolyten eine Reihe von Anomalien, die auf das engste mit der Dissoziation dieser Stoffe und der Anwesenheit freier elektrischer Ladungen zusammenhängen und die sich in gleicher Weise beim Studium der Löslichkeit, Löslichkeitsbeeinflussung u. dgl. zeigten. Besonders bei den sogenannten starken Elektrolyten traten diese Anomalien in den Vordergrund des Interesses.

Im Zusammenhange mit Untersuchungen, welche der eine von uns über die Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung starker Elektrolyte

besonders im Hinblicke auf die Gegenseitigkeit dieser Erscheinung in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern durchgeführt hat, schien es am Platze, auch festzustellen, in welcher Weise die Lösungswärmen starker Elektrolyte durch eine Änderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels, die in einer Auflösung von Salzen in demselben besteht, beeinflusst werden und in welcher Art diese sicher zu erwartenden Änderungen mit der Salzkonzentration in der Lösungsmittellösung bzw. der Löslichkeitserniedrigung, die das betreffende Salz durch den Zusatz eines zweiten erfährt, zusammenhängen. Untersuchungen dieser Art sind bisher nur wenige vorhanden, und diese beschäftigen sich vielfach mit Messungen von intermediären Lösungswärmen von Elektrolyten in Lösungen desselben Stoffes von verschiedener Konzentration.

In dieser Arbeit soll über die experimentellen Ergebnisse der Messungen von Wärmetönungen berichtet werden, welche auftreten, wenn Salze in Lösungen von anderen Elektrolyten gelöst werden, die ein Ion mit dem zu lösenden Stoffe gemeinsam haben. Um die experimentell nicht bestimmbare ganze Lösungswärme ermitteln zu können, werden vorwiegend integrale Lösungswärmen und die dazu gehörigen Verdünnungswärmen gemessen, aus denen sich leicht die gesamte Lösungswärme berechnen lässt[1]).

Weiter soll versucht werden, einiges über den Zusammenhang zwischen Lösungswärmeänderung und Löslichkeitserniedrigung, sowie zwischen der ersteren und dem Salzgehalt der als Lösungsmittel dienenden Lösung zu ermitteln, wobei Rücksicht auf die Möglichkeit der Vorausberechnung der Lösungswärmen und auf die Gegenseitigkeit der Erscheinung der Lösungswärmebeeinflussung genommen werden wird.

II. Versuchsmethodik.

Zu den Versuchen wurde ein isothermes Kalorimeter verwendet, das aus einem doppelwandigen, innen versilberten Dewargefäss D bestand, welches in einer starken, passenden, oben mit einem Deckel verschlossenen Holzhülse (H) untergebracht war. Der Deckel der Holzhülse trug Bohrungen, welche zur Aufnahme von Rührer (R), Thermometer (T), Heizwiderstand (W) und Eprouvette (E) dienen sollten. Die Details des Apparates sind aus Fig. 1 ersichtlich. Das benutzte Kalorimeter gestattete die Erreichung von Genauigkeiten von 0·4 bis

[1]) Die hier verwendeten Bezeichnungen für die einzelnen Lösungs- und Verdünnungswärmen sind diejenigen, welche Wüst und Lange vor kurzem angewendet und definiert haben, siehe darüber Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 161 (1925).

0·8%. Die Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters, welche die Erreichung noch höherer Genauigkeiten in den Messungen ermöglicht hätte, war aus Mangel an Mitteln und aus technischen Gründen leider unmöglich. Ausserdem haben wir uns vor Augen gehalten, dass die oben angeführten Fehlergrenzen gering genug sind, um Gesetzmässigkeiten der gesuchten Art ohne weiteres zu erkennen und abzuleiten.

Nun noch einige Worte über die einzelnen Apparatebestandteile. Das verwendete Thermometer war ein in $^1/_{100}$ Grade geteiltes nach

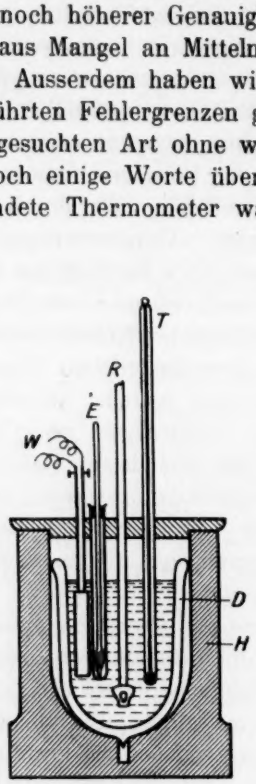


Fig. 1.

Fig. 2.

Beckmann von der Fa. Huggershoff, Leipzig, geeicht von der P.T.R.A. Berlin. Die Ablesung erfolgte mit einer starken Lupe auf $^1/_{1000}$ Grade genau.

Der Heizwiderstand bestand nach verschiedenen, gescheiterten Versuchen aus einem auf einer Galalithspule bifilar gewickelten Konstantandraht. Die Drahtspule wurde in eine sehr dünne Messinghülse mit Messingboden eingeschoben, an die Drahtenden starke Kupferdrähte so eingelötet, dass eine Entstehung von Thermoströmen nicht zu befürchten war. Die Messinghülse war oben gas- und wasserdicht verschlossen und die unteren Teile der herausragenden Kupferdrähte mit Kautschuk isoliert (siehe Fig. 2).

Die auf diese Weise hergestellte Heizvorrichtung ermöglichte eine rasche und regelmässige Aufheizung des Kalorimeters zwecks Bestimmung

des Wasserwertes, die bei jeder Messung einer Wärmetönung erfolgte. Während der nahezu 2jährigen Dauer der kalorimetrischen Messungen, welche mit seiner Hilfe durchgeführt wurden, hat sich der Widerstand der Heizvorrichtung überhaupt nicht geändert. Er betrug 13·823 Ohm. Die Dauer der Aufheizung wurde mit einer Stoppuhr bestimmt, Stromschluss und Stromöffnung durch einen Quecksilberkontakt bewerkstelligt. Die Messung der Stromstärke — es wurde mit einer Spannung von etwa 14 Volt gearbeitet —, deren Kenntnis zur Bestimmung des Wasserwertes erforderlich war, wurde mit Hilfe eines Milliamperemeters von Hartmann und Braun durchgeführt, das auf 0·0002 Amp. genau abzulesen war. Der Verlauf einer experimentellen Bestimmung des Wasserwertes, der Temperaturgang vor und nach der Messung, die Berechnung des Wasserwertes, sowie die Regelmässigkeit in der Aufheizung durch den verwendeten Heizwiderstand möge aus folgendem Beispiele, das keiner näheren Erläuterung bedarf, ersehen werden.

Beispiel einer Berechnung des Wasserwertes.

Anfangsgang	2·869	69	69	69	70	70	70	70	70
	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Aufheizung	2·908	985	3·080		183	300	420	552	
	685	819							
Beob. Nachheizung .	4·040	95	130	150	63	72	78	79	
Endgang	4·179	78	77	75	72	70	68	65	61
	59	56	54	51	48	46			

Diese Ablesungen am Thermometer erfolgten alle Minuten. Die beobachtete Nachheizung musste natürlich in die Reaktionsdauer eingerechnet werden. Die Berechnung erfolgte folgendermassen:

Anfangsgang	16 Minuten	2·869
		2·870
		$+ 0·001 : 16 = 0·00005$ prakt. $= 0·0000°$/Min.
Endgang	15 Minuten	4·179
		4·146
		$- 0·033 : 15 = - 0·0022°$/Min.
Durchschnittsgang		0·0000
		− 0·0022
		$- 0·0022 : 2 = - 0·0011°$/Min.
Reaktionsdauer	18 Minuten	
Gesamte Gangkorrektur		$18 (- 0·0011) = -_{p} 0·198°$
Zeit der Aufheizung		$\tau = 600·1$ Sekunden
Abgel. Temperaturdifferenz .	2·870 korrig.	2·8627
	4·179 korrig.	− 4·1765
		1·3138°

Gangkorrektur negativ, wird daher addiert: 0·0198°
Wirkliche Temperaturdifferenz . . . . Δt 1·3336°
Stromstärke-Mittelwert aus Ablesungen zu allen Minuten . . . . . $i = 0{\cdot}5410$ Amp.
Widerstand des Heizkörpers . . . . . $w = 13{\cdot}821$ Ohm
Elektrisches Wärmeäquivalent . . . . . $f = 1$ Joule $= 0{\cdot}2390$ cal.

$$\text{Wasserwert} = \frac{i^2 \cdot w \cdot \tau \cdot f}{\Delta t} = 434{\cdot}95 \text{ cal.}$$

Der Rührung und ihrer Gleichmässigkeit wurde ein besonderes Augenmerk zugewendet und hierzu ein den Grössen- und Raumverhältnissen des Kalorimeters angepasster etwas modifizierter Ostwaldscher Rührer verwendet, der durch einen Elektromotor betrieben wurde, welcher etwa 300 bis 400 Umdrehungen in der Minute machte und eine gleichmässige Tourenzahl hatte.

Die Einleitung des Lösungsprozesses geschah durch Durchstossen einer Eprouvette, welche den zu lösenden Stoff bzw. die zu verdünnende Salzlösung enthielt. Auch hier wurde die endlich gewählte Vorrichtung erst nach zahlreichen Versuchen erzielt, und zwar erhielt der zum Durchstossen verwendete Glasstab vor der Spitze eine schraubenförmige Verdickung (siehe Fig. 3). Dies hatte zur Folge, dass bei einem kurzen Druck und gleichzeitiger Drehung des Glasstabes der Boden der Eprouvette glatt binnen kürzester Zeit in so kleine Splitter zerbrach und diese bei der ununterbrochen während des ganzen Versuches in gleichmässiger Tätigkeit befindlichen Rührung nicht störten, andererseits die Mischung von Lösungsmittel und zu lösendem Stoff bzw. zwischen Verdünnungsmittel und konzentrierter Lösung in wenigen Sekunden erfolgte. Alle anderen Versuche (Steinwehrpipette, Bodenventil in der Eprouvette usw.) hatten kein so gutes Ergebnis wie diese einfache Verbesserung einer lange bekannten Vorrichtung.

Fig. 3.

Die verwendeten Präparate waren analysenrein von der Fa. Kahlbaum geliefert. Sie wurden stets vor ihrer Verwendung auf Reinheit geprüft, fein gepulvert, scharf bis zur vollkommenen Wasserfreiheit getrocknet und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Die als Lösungsmittel dienenden Salzlösungen wurden durch Verdünnen einer konzentrierten Stammlösung von genau bekanntem Salzgehalt hergestellt. Die zur Verdünnung verwendeten, an einem Salz gesättigten Lösungen wurden auf gleiche Weise hergestellt, wie es der eine von uns bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben hat[1]).

[1]) J. Holluta und St. Mautner, Zeitschr. f. physik. Chemie **127**, 455 (1927).

III. Versuchsergebnisse.

1. Allgemeines.

Es wurden integrale Lösungswärmen von *KCl* in Wasser und Kaliumnitratlösungen verschiedener Konzentration gemessen und die dazugehörigen Verdünnungswärmen bestimmt. Diese erhält man, wenn man ein die bei der Ermittlung der integralen Lösungswärme des Kaliumchlorids verwendete Salzmenge enthaltendes Volum einer an *KCl* gesättigten wässerigen oder Kaliumnitrat enthaltenden Lösung auf dieselbe Konzentration verdünnt, welche die bei der Bestimmung der integralen Lösungswärme resultierende *KCl*-Lösung besitzt. Durch Subtraktion der so gewonnenen Verdünnungswärme von der integralen Lösungswärme Q erhält man die gesamte Lösungswärme Qs. Eine gleiche Reihe von Bestimmungen wurde für Kaliumnitrat in Wasser und Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration gemessen. Ausserdem wurden Versuche zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der integralen Lösungswärme durchgeführt. Dies geschah, um die bei 20° erhaltenen Werte auf 18·5° umrechnen zu können, was erforderlich war, um die gesamten Lösungswärmen mit den von J. Holluta und St. Mautner[1]) bei dieser Temperatur erhaltenen Löslichkeiten bzw. Löslichkeitserniedrigungen in Beziehung zu bringen.

Ein Beispiel möge die hier berührten Zusammenhänge verdeutlichen. Gelöst wurden 8·0000 g *KCl* in 399·33 cm³ 0·2 norm. Kaliumnitratlösung, wobei sich, auf 18·5° umgerechnet, für die integrale Lösungswärme Q der Wert $-4291{\cdot}2$ cal. pro 1 Mol *KCl* ergab. Die Löslichkeit des Kaliumchlorids in einer an Kaliumnitrat 0·2 norm. Kaliumnitratlösung beträgt nach J. Holluta und St. Mautner 3·9544 Mole *KCl*/1 Liter oder 294·84 g *KCl*/1 Liter. 1 Liter · 8·0000 g *KCl* sind daher bei 18·5° in 27·14 cm³ der gemischten Salzlösung enthalten.

Diese 27·14 cm³ der gemischten Salzlösung enthalten ausser 8 g *KCl* noch x cm³ 0·2 norm. Kaliumnitratlösung, welche berechnet werden müssen, um jenes Volum an 0·2 norm. Kaliumnitratlösung zu ermitteln, mit welchem das angeführte Volumen der an Kaliumchlorid gesättigten, vor der Auflösung dieses Salzes 0·2fach normalen Kaliumnitratlösung verdünnt werden muss, damit das gleiche Volum derselben Endlösung wie bei der Ermittlung der integralen Lösungswärme resultiert. Nun ergibt sich das Gewicht an 0·2 norm. Kaliumnitratlösung, welche in 27·14 cm³ zu verdünnender gemischter Salzlösung vorhanden sind zu $27{\cdot}14 \cdot 1{\cdot}1820 - 8{\cdot}0000$, wenn 1·1820 das spez. Gewicht der gemischten

[1]) Loc. cit.

Salzlösung bei 18·5° vorstellt, das J. Holluta und St. Mautner gemessen haben. Dividieren wir diesen Ausdruck durch das spez. Gewicht einer reinen 0·2 norm. Kaliumnitratlösung, das bei 18·5° 1·0110[1] beträgt, so erhalten wir das gesuchte Volum zu

$$x = \frac{27{\cdot}14 \cdot 1{\cdot}1820 - 8{\cdot}0000}{1{\cdot}0110} = 23{\cdot}81 \text{ cm}^3.$$

Dieses Volum ist von 399·33 abzuziehen und ergeben sich dann 375·52 cm³, also jene Menge 0·2 norm. Kaliumnitratlösung, mit welcher 27·14 cm³ der an Kaliumchlorid gesättigten früher 0·2 norm. Kaliumnitratlösung zu verdünnen sind, um die gleiche Endlösung zu ergeben wie sie bei der Bestimmung der integralen Lösungswärme von 8·0000 g *KCl* in 399·33 cm³ 0·2 norm. Kaliumnitratlösung resultierte. Auf gleiche Weise lässt sich, wenn nur die spez. Gewichte aller zu verdünnender Lösungen und der Lösungsmittellösungen bekannt sind, stets die Menge des Verdünnungsmittels berechnen, welche bei der Ermittlung der Verdünnungswärmen von gesättigten Lösungen zu verwenden ist.

2. Molekulare integrale Lösungswärmen und Verdünnungswärmen von *KCl* in Kaliumnitratlösungen.

Zur Ermittlung von integralen Lösungswärmen wurden stets 8·0000 g Kaliumchlorid in 399·33 cm³ einer Kaliumnitratlösung von der Normalität c aufgelöst. Die Wärmetönung dieses Vorganges war stets negativ, d. h. der Lösungsvorgang mit einer Temperaturabnahme verbunden. In der Tabelle 1 sind die mit diesem Lösungsvorgang verbundenen Wärmetönungen gleichzeitig mit der Konzentration, der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung und der Temperatur, bei welcher die

Tabelle 1.

Versuch Nr.	$\bar{c}$	t in Grad	$\bar{Q}$
1	0·0	20·06	— 4444·7
2	0·2	20·02	— 4239·9
3	0·4	19·94	— 4070·7
4	0·6	20·01	— 3853·5
5	1·0	19·97	— 3567·1
6	1·5	20·04	— 3272·3
7	0·0	25·09	— 4275·3
8	1·0	24·96	— 3493·4
9	1·5	24·87	— 3226·7

[1]) Interpolation aus: Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab. 5. Aufl.

Lösung erfolgte, angegeben. Die Werte für Q sind stets Mittelwerte aus mindestens zwei Bestimmungen, welche sich um weniger als 1% voneinander unterscheiden. Die durchschnittliche Differenz bei zwei Parallelbestimmungen in dieser Reihe ist 0·4%.

Man beobachtet deutlich bei Betrachtung der Versuchsergebnisse einen regelmässig sinkenden Gang der integralen Lösungswärmen $\bar{Q}$ mit steigender Kaliumnitratkonzentration in der Lösungsmittellösung, der sich trotz der bestehenden geringen Temperaturdifferenzen bemerkbar macht. Ausserdem sind in der Tabelle die Ergebnisse der Messungen von Lösungswärmen bei etwa 25° enthalten, welche zur Ermittlung der Temperaturkoeffizienten und ihres Verlaufes bei steigendem c_{KNO_3} in der Lösungsmittellösung dienen sollten. Aus den drei erhaltenen Werten wurde durch graphische Interpolation der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta t}$ für alle c_{KNO_3}-Konzentrationen bestimmt und mit seiner Hilfe die integralen Lösungswärmen auf 18·5° umgerechnet. Die zweite Tabelle zeigt die aus den obigen Messungen berechneten Temperaturkoeffizienten und die auf 18·5° umgerechneten Lösungswärmen Q.

Tabelle 2.

$\bar{c}$	$\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta t}$	Q
0·0	— 39·2	— 4505·9
0·2	— 33·0	— 4291·9
0·4	— 27·7	— 4110·6
0·6	— 22·6	— 3887·7
1·0	— 14·7	— 3588·7
1·5	— 9·5	— 3287·0

Die Verdünnungswärmen, welche ein 8·000 g KCl enthaltendes Volum v der an diesem Salz gesättigten Kaliumnitratlösung von der Normalität c beim Zusammenbringen mit einem Volum V einer Kaliumnitratlösung von der Konzentration $\bar{c}$ erfährt, sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	$\bar{c}$	v	V	t in Grad	Φ
10	0·0	26·81	402·62	19·87	— 572·8
11	0·2	27·14	375·66	20·09	— 545·5
12	0·4	27·37	375·36	20·02	— 478·2
13	0·6	27·70	375·09	19·99	— 428·1
14	1·0	28·25	374·71	19·97	— 309·9
15	1·5	29·13	374·13	20·06	— 176·3

Auch hier zeigt sich ein abnehmender Gang der Verdünnungswärmen mit steigender Kaliumnitratkonzentration in der Lösungsmittellösung. Die Verdünnungswärmen sind ebenfalls negativ. Die Berechnung der gesamten Lösungswärme kann nun einfach erfolgen und ergibt sich aus der Differenz von integraler Lösungswärme und Verdünnungswärme. Zu bemerken wäre noch, dass die Verdünnungswärmen, trotzdem sie bei etwa 20° gemessen wurden, nicht weiter auf 18·5° korrigiert worden sind. Der Temperaturkoeffizient der Verdünnungswärmen erwies sich als so gering, dass seine Bestimmung mit unseren Hilfsmitteln nicht möglich war und die Temperaturkorrektion daher innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen zu liegen kam. Die Tabelle 4 zeigt die auf obige Weise berechneten Werte der molekularen gesamten Lösungswärmen $\cdot Qs$.

Tabelle 4.

c	Qs	c[1])
0·0	— 3933·1	0·0000
0·2	— 3746·4	0·1755
0·4	— 3632·4	0·3507
0·6	— 3459·4	0·5269
1·0	— 3278·8	0·8789
1·5	— 3110·7	1·3219

Tabelle 5.

Mole KCl / Mole H_2O	t in Grad	Qs	Autor- und Literaturangabe
$\frac{1}{100}$	18·5	— 4305·8	Berthelot und Ilosvay, Ann. de Chim. et de Phys. **29**, 295 (1883).
—	18·5	— 4400·0	Rechenberg, Journ. f. prakt. Chemie **19**, 143 (1879).
$\frac{1}{90·31}$	18·5	— 4516·9	Holluta und Werner.
$\frac{1}{90·31}$	25·0	— 4221·4	J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 663 (1906).
$\frac{1}{90·31}$	25·0	— 4212·3	J. Wüst und E. Lange, loc. cit.
$\frac{1}{90·31}$	25·0	— 4216·1	Holluta und Werner.

[1]) In dieser und den folgenden Tabellen bedeutet c die Konzentration, welche das beeinflussende Salz in der am Ende des Versuches resultierenden gemischten Salzlösung hat. Die c-Werte sind der Arbeit von J. Holluta und St. Mautner entnommen.

Von den durchgeführten Messungen ist lediglich die erhaltene gesamte Lösungswärme des Kaliumchlorids in Wasser mit Messungsergebnissen anderer Autoren vergleichbar. Die übrigen Werte sind bisher noch nie gemessen worden. In Tabelle 5 sind die uns zugänglichen Werte anderer Autoren mit den von uns erhaltenen zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der obigen, bei 18·5° durchgeführten Messungen mit unseren Ergebnissen ist keine befriedigende, während die neueren bei der höheren Temperatur von 25° gefundenen Werte von J. N. Brönsted sowie von J. Wüst und E. Lange sehr gut mit dem von uns erhaltenen Werte übereinstimmen. Diese Übereinstimmung ist deshalb auch besonders bemerkenswert, weil beide Werte mit einer genaueren Methode als der von uns angewendeten erhalten wurden.

Weiters geben S. Žemczužny und F. Rambach ohne nähere Temperaturangabe für die Lösungswärme von *KCl* einen Wert von −4433 cal. an, welcher wahrscheinlich bei etwa 20° erhalten worden sein dürfte.

Auch für die Temperaturkoeffizienten der gesamten molekularen Lösungswärme des *KCl* sind bereits Werte angegeben worden. M. Berthelot und Ilosvay finden −37·4 cal./1°, während J. N. Brönsted −35·4 cal. angibt. Beide Werte zeigen mit dem von uns erhaltenen von −46·3 keine gute Übereinstimmung. Vergleicht man indes die von J. Wüst und E. Lange bei 25° gefundene Lösungswärme mit dem von uns bei 18·5° gefundenen Werte, so ergibt sich daraus ein Temperaturkoeffizient von −46·4 cal., der mit dem von uns aus eigenen Messungen errechneten ausgezeichnet übereinstimmt.

3. Molekulare integrale und gesamte Lösungswärmen sowie Verdünnungswärmen von KNO_3 in Kaliumchloridlösungen.

Zur Ermittlung von integralen Lösungswärmen wurden in Anbetracht der wesentlich geringeren Löslichkeit von KNO_3 6·5000 g KNO_3 in 399·33 cm³ Wasser bzw. *KCl*-Lösung verschiedener Konzentrationen aufgelöst. Die Wärmetönungen, die diesen Vorgang begleiten, enthält unter Angabe der Konzentrationen der als Lösungsmittel dienenden Lösung die Tabelle 6 in gleicher Anordnung wie Tabelle 1.

Wir finden auch hier negative Wärmetönungen, welche bedeutend erheblicher sind, als die der ersten Versuchsreihe. Die integralen Lösungswärmen nehmen ebenso wie früher mit steigender Konzentration in der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung ab. Auch hier sind Versuche bei etwa 25° durchgeführt worden, um die Temperaturkoeffi-

Tabelle 6.

Versuch Nr.	$\bar{c}$	t in Grad	$\bar{Q}$
16	0·0	20·0	— 8683·4
17	0·2	19·93	— 8467·8
18	0·4	19·95	— 8343·0
19	0·6	20·04	— 8118·2
20	1·0	19·92	— 7642·8
21	2·0	19·97	— 6743·6
22	3·0	19·97	— 6141·5
23	0·0	25·10	— 8564·4
24	1·0	24·99	— 7687·4
25	2·0	24·94	— 6864·1

zienten der einzelnen integralen Lösungswärmen zu ermitteln. Diese Temperaturkoeffizienten sind für alle angewendeten *KCl*-Konzentrationen in der Lösungsmittellösung gleichzeitig mit den auf 18·5° reduzierten Lösungswärmen in der nächsten Tabelle festgehalten. Bei Betrachtung der Temperaturkoeffizienten zeigt sich hier der interessante Fall, dass diese bei hohen *KCl*-Konzentrationen in der Lösungsmittellösung positiv werden.

Tabelle 7.

$\bar{c}$	$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial t}$	Q
0·0	— 23·3	— 8718·1
0·2	— 12·5	— 8486·0
0·4	— 4·8	— 8350·0
0·6	+ 1·2	— 8121·1
1·0	+ 8·2	— 7629·4
2·0	+ 24·2	— 6718·0
3·0	+ 27·2	— 6101·5

Zur Bestimmung der Verdünnungswärmen von an KNO_3 gesättigten Lösungen bis zu Konzentrationen, wie sie bei den gemessenen integralen Lösungswärmen resultierten, wurden v cm³ *KCl*-Lösung der Konzentration c, enthaltend 6·5000 g KNO_3, welche an diesem Salze gleichzeitig gesättigt waren, mit V cm³ einer reinen *KCl*-Lösung der Konzentration $\bar{c}$ verdünnt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Tabelle 8.

Die auf gleiche Art wie oben berechneten molekularen gesamten Lösungswärmen zeigt die Tabelle 9.

Von der integralen Lösungswärme des KNO_3 in Wasser liegen nur wenige Messungen vor, die zudem noch zeitlich recht weit zurück-

Tabelle 8.

$\bar{c}$	v	V	t in Grad	Φ
0·0	24·43	377·60	18·64	— 1715·3
0·2	25·25	376·46	20·02	— 1567·7
0·4	26·36	375·69	19·99	— 1507·7
0·6	27·58	374·43	20·06	— 1381·5
1·0	29·68	372·48	20·08	— 1141·9
2·0	34·83	367·78	20·00	— 801·9
3·0	39·63	363·99	19·95	— 539·4

Tabelle 9.

$\bar{c}$	Qs	e
0·0	— 7002·8	0·0000
0·2	— 6918·3	0·1792
0·4	— 6842·3	0·3594
0·6	— 6739·6	0·5416
1·0	— 6487·5	0·9088
2·0	— 5916·8	1·8664
3·0	— 5562·1	2·7900

liegen. So fand J. Thomsen[1]) bei einer Temperatur von 18·5° für eine Konzentration von 1 Mol KNO_3 in 200 Molen Wasser den Wert — 8529·1, welcher mit dem eigenen bei einer Konzentration von 1 Mol KNO_3 in 345 Molen Wasser, der — 8665·1 beträgt, in Anbetracht der Konzentrationsdifferenz befriedigend übereinstimmt. M. Berthelot[2]) gibt dagegen für eine Konzentration von 1 Mol KNO_3 in 280 bis 560 Molen Wasser und einer Temperatur von 10° bis 15° den unwahrscheinlichen Wert von — 8300 an. Die Messungen von gesamten molekularen Lösungswärmen M. Lewalt-Jeserskis[3]) sind bei höheren Temperaturen (50° bis 70°) in einem von unserem stark abweichenden Konzentrationsintervall durchgeführt. Sie kommen für einen Vergleich mit unseren Werten nicht in Betracht. Auch diese Messungen ergeben aber für die molekulare gesamte Lösungswärme des KNO_3 in Wasser einen Temperaturkoeffizienten, gültig für das Temperaturintervall von 50° bis 70° von etwa — 27·0 cal./1°, der das gleiche Vorzeichen wie der von uns erhaltene besitzt. Alle anderen in diesem Abschnitte besprochenen Wärmetönungen wurden bis nun noch nicht gemessen.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **17**, 175 (1878).
[2]) Ann. Chim. Phys. **4**, 101 (1875).
[3]) Journ. Russ. phys. chim. Soc. **44**, 665 (1912).

IV. Beziehungen zwischen gesamter Lösungswärme und der Beschaffenheit der Lösungsmittellösung.

Beziehen wir auf die Lösungswärme des zu lösenden Stoffes in reinem Wasser Q_0, so liefert der Ausdruck $(Q_0 - Q)$ die Änderung der Lösungswärme, welche durch Auflösung einer Menge $\bar{c}$ eines gleichionigen Elektrolyten im Lösungsmittel auftritt. Der Ausdruck $\frac{Q_0 - Q}{Q_0 \bar{c}}$ ist dann ein Mass für die relative Änderung der Lösungswärme pro Mol des in der Lösungsmittellösung enthaltenen Stoffes. Wir wollen sie die relative molekulare Lösungswärmebeeinflussung (-erniedrigung, -erhöhung) nennen. Analoge Ausdrücke waren und sind für die Löslichkeitsbeeinflussung durch kleine Salzmengen im Gebrauch und zeigt es sich, dass bei vielen Nichtelektrolyten diese relative molekulare (äquivalente) Löslichkeitsbeeinflussung, nnabhängig von der Grösse $\bar{c}$, konstant wird.

Der eine von uns[1]) hat zeigen können, dass sich die relative molekulare Löslichkeitsbeeinflussung von KCl durch KNO_3 und von KNO_3 durch KCl in Abhängigkeit von der Konzentration in der Lösungsmittellösung durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{1}{\bar{c}} \cdot \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} = k_1 + k_2 \bar{c} = L \qquad (2)$$

wiedergeben lässt. Die Gültigkeit dieser Gleichung setzt einen regelmässigen linearen Gang der Werte für L mit der Konzentration $\bar{c}$ voraus. Bei den engen Beziehungen, welche zwischen Löslichkeit und gesamter Lösungswärme bestehen[2]) und welche einen direkten Zusammenhang zwischen Löslichkeit und gesamter Lösungswärme nahezulegen scheinen, ist die Gültigkeit einer ähnlichen Beziehung für die molekulare relative Lösungswärmebeeinflussung zu erwarten.

Die folgende Tabelle 10 zeigt die Werte $\frac{Q_0 - Q}{Q_0 \bar{c}} = \bar{Q}$ für die durchgeführten Versuche.

Wir sehen bei Betrachtung der in dieser Tabelle zusammengestellten Zahlen, dass im ersten Falle ein ausgeprägt sinkender Gang der $\bar{Q}$-Werte mit steigender KNO_3-Konzentration Platz greift, während im zweiten Falle eine umgekehrte Beeinflussung zu erkennen ist. Die Werte für $\bar{Q}$ in der Versuchsreihe II steigen mit steigender KCl-Konzentration an. Ausserdem erkennt man deutlich bedeutende Unterschiede in der Grösse

[1]) J. Holluta und St. Mautner, loc. cit.

[2]) Siehe darüber M. Planck, Thermodynamik, 6. Aufl. Berlin und Leipzig 1921. S. 196 ff.

Tabelle 10.

KCl in KNO_3		KNO_3 in KCl		KCl in KNO_3		KNO_3 in KCl	
c	$\bar{Q}$	c	$\bar{Q}$	c	$\bar{Q}_1$	c	$\bar{Q}_1$
0·2	0·2374	0·2	0·0603	0·1755	0·2705	0·1792	0·0673
0·4	0·1911	0·4	0·0573	0·3507	0·2180	0·3594	0·0638
0·6	0·2007	0·6	0·0627	0·5269	0·2285	0·5416	0·0695
1·0	0·1664	1·0	0·0738	0·8789	0·1897	0·9088	0·0812
1·5	0·1394	2·026	0·0766	1·3219	0·1582	1·8664	0·0831
—	—	3·003	0·0685	—	—	2·7900	0·0737

der relativen molekularen Lösungswärmeerniedrigung. Sie betragen bei der zweiten Reihe nur etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ der ersten. Dies bedingt auch einen grösseren Einfluss der Versuchsfehler, welche sich in Störungen des steigenden Ganges der $\bar{Q}$-Werte bei der Reihe KNO_3 in KCl ausprägen. Die gleichen Eigenschaften zeigen in beiden Reihen die Werte $\bar{Q}_1$, die auf gleiche Weise wie die Werte $\bar{Q}$ gewonnen wurden und nur unter Zugrundelegung der Konzentration des beeinflussenden Salzes, welche nach Auflösung des zweiten Stoffes in der gemischten Salzlösung vorhanden ist, berechnet sind.

Unter Zugrundelegung der in Tabelle 10 zusammengestellten Werte von $\bar{Q}$ kann nun versucht werden, eine der Beziehung (2) analoge Formel aufzustellen. Gleichungen dieser Art haben auch den Vorteil, dass sie die Berechnung jeder gesammten Lösungswärme gestatten, welche auftritt, wenn KCl bzw. KNO_3 bei einer Temperatur von 18·5° in KNO_3- bzw. KCl-Lösungen beliebiger Konzentrationen aufgelöst werden. Es zeigt sich, dass tatsächlich in erster Annäherung ein linearer Zusammenhang zwischer $\bar{Q}$ und c besteht und die Aufstellung solcher Gleichungen daher möglich ist. Durch Ausgleichsrechnung ergeben sich folgende Beziehungen:

Reihe I. KCl in KNO_3-Lösungen:

$$\bar{Q}_{KCl} = \frac{1}{c_{KNO_3}} \frac{Q_0 - Q}{Q_0} = + 0{\cdot}2416 + 0{\cdot}0684\, c, \tag{3}$$

$$Q_{KCl} = Q_{0KCl} - 950{\cdot}4\, c + 269{\cdot}1\, c^2. \tag{3a}$$

Reihe II. KNO_3 in KCl-Lösungen:

$$\bar{Q}_{KNO_3} = \frac{1}{c_{KCl}} \cdot \frac{Q_0 - Q}{Q_0} = + 0{\cdot}0585 + 0{\cdot}0089\, c, \tag{4}$$

$$Q_{KNO_3} = Q_{0KNO_3} - 409{\cdot}7\, c - 62{\cdot}5\, c^2. \tag{4a}$$

Vergleichen wir diese Gleichungen mit den von J. Holluta und St. Mautner für die relative Löslichkeitsbeeinflussung der gleichen Salze bei gleichen Temperaturen erhaltenen:

KCl in KNO_3-Lösungen:

$$L_{KCl} = \frac{1}{\bar{c}_{KNO_3}} \cdot \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} = 0{\cdot}05275 + 0{\cdot}00038\, \bar{c}_{KNO_3} \quad (5)$$

KNO_3 in *KCl*-Lösungen:

$$L_{KNO_3} = \frac{1}{\bar{c}_{KCl}} \cdot \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} = 0{\cdot}20190 - 0{\cdot}02461\, \bar{c}_{KCl}, \quad (6)$$

so sehen wir, dass keine direkte Beziehung zwischen den in beiden Gleichungsgruppen vorkommenden Materialkonstanten besteht. Trotzdem ist zu beobachten, dass auch hier, wie bereits aus der Tabelle 10 hervorgeht, einer kleineren molekularen relativen Löslichkeitserniedrigung eine grosse molekulare relative Lösungswärmeerniedrigung entspricht.

Die folgende Tabelle 11 zeigt die nach obigen Formeln berechneten Werte von Q den gemessenen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende und die Differenzen halten sich, sehr hohe Konzentration in der Lösungsmittellösung ausgenommen, in der Grenze der Versuchsfehler.

Tabelle 11.

I. Reihe *KCl* in *KNO*-Lösungen. II. Reihe *KNO* in *KCl*-Lösungen.

$\bar{c}_{KNO_3}$	Q ber.	Q gem.	Differenz 2 bis 3 in Prozent	$\bar{c}_{KCl}$	Q ber.	Q gem.	Differenz 6 bis 7 in Prozent
1	2	3	4	5	6	7	8
0·2	3753·8	3746·4	+0·20	0·2	6918·4	6918·3	±0·00
0·4	3601·0	3632·4	−0·86	0·4	6828·9	6842·5	−0·19
0·6	3459·8	3459·6	+0·01	0·6	6734·5	6739·6	−0·07
1·0	3251·8	3278·8	−0·82	1·0	6530·6	6487·5	+0·68
1·5	3113·0	3110·7	−0·07	2·026	4914·0	5916·8	−0·01
—	—	—	—	3·003	5198·7	5562·1	−6·33

Ganz ähnliche Gleichungen erhält man naturgemäss, wenn man mit der Konzentration c des beeinflussenden Salzes in der Endlösung rechnet. Sie wurden hier nicht näher abgeleitet, weil der Hauptwert der angeführten Formeln in der Möglichkeit liegt, durch ihre Anwendung Lösungswärmen für jede beliebige Salzkonzentration voraus zu berechnen und man bei dieser Berechnung von der Beschaffenheit des Lösungsmittels ausgehen wird. Der gleichartige Bau der Gleichungen (3) und (4) einerseits und (5) und (6) andererseits deutet darauf hin, dass die gesamte Lösungswärme nicht wie es bei der letzten Lösungswärme der Fall ist, mit dem Logarithmus der Löslichkeit durch eine thermodynamische Beziehung verknüpft ist, sondern mit der

Löslichkeit als solcher direkt. Die Aufstellung einer solchen Beziehung gelingt leicht wohl für reine einheitlich zusammengesetzte Lösungsmittel, bei Salzlösungen als Lösungsmittel jedoch stellen sich der Aufstellung thermodynamisch begründeter Gleichungen noch erhebliche Hindernisse in den Weg, besonders dann, wenn auch die elektrischen Energieänderungen die in Salzlösungen beim Auflösen anderer Salze vor sich gehen, berücksichtigt werden sollen.

Was weiter die Gegenseitigkeit der Lösungswärmebeeinflussung betrifft, so kann gesagt werden, dass weder die Gänge dieser Grössen noch ihr absoluter Wert bei gleichen Konzentrationen in der Lösungsmittellösung in einer direkten Beziehung zueinander stehen. Aus den Gleichungen (3) und (4) geht hervor, dass $\bar{Q}_{KCl}$ bei der gleichen Konzentration c stets grösser ist als $\bar{Q}_{KNO_3}$, und dass diese Differenz immer kleiner wird, je höher c ansteigt. Bei einer Konzentration $c = 4{\cdot}1$ würden, wenn die aufgestellten Gesetzmässigkeiten auch bei dieser hohen Konzentration Geltung hätten und dieselbe auch in beiden Fällen realisierbar wäre, die beiden relativen molekularen Lösungswärmeerniedrigungen einander gleich werden. Auf gewisse Beziehungen, die zwischen der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung und der Lösungswärmebeeinflussung bestehen, wurde schon im Laufe dieses Abschnittes hingewiesen.

V. Beziehungen zwischen Hydratation und gesamter Lösungswärme.

Bei Nichtelektrolyten zeigt es sich, dass die relative molekulare Löslichkeitsbeeinflussung konstant und unabhängig von der Konzentration des Zusatzstoffes ist. Gehen wir von der Annahme völliger Dissoziation aller starken Elektrolyte aus, so müsste, falls keine Störungen durch das elektrostatische Ionenfeld und die Hydratation, gegebenenfalls auch durch eine Komplexionenbildung, eintreten, die gleiche Gesetzmässigkeit auch für die starken Elektrolyte gelten[1]). Die beobachteten Abweichungen, welche, wie die Gleichungen (3) und (4) zeigen, durchaus regelmässig auftreten und besonders im Zusammenhang mit dem Salzgehalt des Lösungsmittels stehen, sind daher auf einen oder mehrere der genannten Umstände zurückzuführen.

Nach K. Fajans[2]) ist die erste Lösungswärme also jene Wärmemenge, welche beim Auflösen eines Moles Salz in einer so grossen Menge Lösungsmittel frei oder verbraucht wird, dass die weitere Ver-

[1]) Siehe darüber Näheres bei J. Holluta und St. Mautner, loc. cit.

[2]) Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 549, 704 (1919).

dünnung der entstandenen Lösung mit keinerlei Wärmetönung mehr verbunden ist, gleich der Differenz aus der Bornschen Gitterenergie und der Hydratationswärme. Unter letzterer wird dabei jene Energieänderung verstanden, welche beim Übergang von einem Mol gasförmiger Ionen in wässerige Lösung auftritt. Sowohl Gitterenergie als auch die Hydratationswärme sind gegenüber der Lösungswärme gemessen ausserordentlich gross, und bei weitem nicht so genau bekannt wie letztere. Die Hydratationswärme ist, wenn sie in konzentrierten Lösungen gemessen und stets auf die gleiche Menge des gelösten Stoffes bezogen wird wie in unserem Falle wo es sich um Salzlösungen als Lösungsmittel handelt, sicher sehr stark abhängig von der Wassermenge, welche einem Mol zu lösendem Stoff zur Verfügung steht. Das gleiche gilt auch, wenn auf dasselbe Volumen an Lösungsmittel bezogen wird. Auch die gesamte Lösungswärme wird deshalb sehr stark von dieser Wassermenge beeinflusst sein.

Die letztere ändert sich in allen Versuchen einer Reihe, weil der Wassergehalt ein und desselben Volumens an Lösungsmittel, auf welches die Wärmetönungen immer bezogen werden, stets infolge der darin aufgelösten steigenden Menge des beeinflussenden Stoffes kleiner wird. Hierzu kommt noch ein zweiter Umstand, nämlich die Hydratation im engeren Sinne, welche die Ionen des beeinflussenden Salzes bei ihrer Auflösung in Wasser erfahren und die es verursacht, dass die Wassermenge, die dem zu lösenden Stoff, dessen Lösungswärme gemessen wird, zur Verfügung steht, auch noch weiterhin verkleinert wird.

Wir wollen bei den nun folgenden Ableitungen, welche nur eine näherungsweise Gültigkeit beanspruchen können, annehmen, dass dieser Umstand in erster Linie die Ursache für die Änderung der Lösungswärme mit der Veränderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels ist. Diese Annahme wird besonders gestützt durch die aus den Formeln (3) und (4) hervorgehende Tatsache, dass die relative molekulare Lösungswärmebeeinflussung direkt proportional dem Salzgehalte der Lösungsmittellösung ist und weiter, dass eine Abnahme der Lösungswärme auch dann eintritt, wenn der beeinflussende Stoff kein Ion mit dem zu lösenden Salze gemeinsam hat, in welchem Falle in der Regel eine Erhöhung der Löslichkeit durch die Anwesenheit des beeinflussenden Salzes zu beobachten ist[1]).

Bei den folgenden Ableitungen ist daher vorläufig auf den Einfluss des elektrostatischen Feldes keine Rücksicht genommen und an-

[1]) Über diesbezügliche Versuche wird in nächster Zeit ausführlich berichtet werden.

genommen worden, dass diese Wirkung hinter dem Einfluss der Hydratation zurücktritt[1]). Nach obigem muss daher die gesamte Lösungswärme stets proportional gesetzt werden können der für ein Mol des zu lösenden Stoffes verfügbaren Wassermenge. Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{Q_0}{Q} = \frac{\frac{W_0}{\eta_0}}{\frac{(W-x)}{\eta}}, \tag{7}$$

in welcher W_0 und W die Anzahl der in einem Liter Lösung vorhandenen Grammole Wasser und x die durch die in einem Liter vorhandene Menge des beeinflussenden Salzes gebundene Anzahl Grammmole Wasser bedeutet. Die obige Gleichung enthält bis auf x lauter bekannte Grössen und gestattet daher x für jeden Versuch zu berechnen. Die Grösse $\frac{x}{2c}$ ergibt dann die von einem Mole Ionen des Zusatzstoffes im Mittel gebundenen Mole Wasser. Diese Zahl, welche wir mit h bezeichnen wollen, wird nicht von der Konzentration unabhängig sein, sondern wie alle bisherigen Bestimmungen der Ionenhydratation zeigen mit steigender Konzentration abnehmen und einen Mittelwert für die von einem Mole Ionen desselben Salzes gebundenen Mole Wasser vorstellen. Für x ergibt sich die Beziehung:

$$x = W - Q\eta\frac{W_0}{\eta_0 Q_0}. \tag{8}$$

Die Grössen W_0 und W lassen sich aus den spez. Gewichten der Endlösungen, welche von J. Holluta und St. Mautner gemessen wurden, einfach berechnen. Sie sind in den nachstehenden Tabellen 12 und 13 neben der Löslichkeit, x und h verzeichnet.

Betrachten wir die h-Werte in den Tabellen 12 und 13, so beobachten wir die Tatsache, dass eine Abnahme derselben mit steigender Konzentration c erfolgt. Versucht man eine Beziehung zwischen

[1]) Wir wollen hier nicht näher untersuchen, in welcher Weise die Bindung der Wassermoleküle in den Ionen erfolgt, bzw. ob dies durch chemische oder elektrische Einflüsse geschieht. Wir wollen unter dem Ausdrucke Hydratation nur die Tatsache verstehen, dass in einer Lösung, in welcher sich Ionen befinden, nicht alle Wassermoleküle derselben frei beweglich sind und sich so verhalten, als ob kein fremder Stoff in der Lösung enthalten wäre. Im übrigen sei an dieser Stelle auch an die Annahme G. Bodländers erinnert, welcher meint, dass Löslichkeitsbeeinflussungen auch dadurch bedingt sein können, dass der fremde Stoff als Verdünnungsmittel wirkt und auf diese Weise das Lösungsvermögen des Lösungsmittels für einen zweiten Stoff abschwächt.

Tabelle 12.

Reihe I. KCl in KNO_3-Lösungen.

$\bar{c}$	$W(W_0)$	$\eta(\eta_0)$	x	h
0·0	48·562	4·0034	—	—
0·2	48·259	3·9544	2·568	17·32
0·4	47·854	3·9205	3·931	15·62
0·6	47·534	3·8740	6·196	15·88
1·0	46·774	3·6832	8·370	4·76
1·5	45·879	3·6378	10·544	3·99
—	—	—	—	—

Tabelle 13.

Reihe II. KNO_3 in KCl-Lösungen.

$\bar{c}$	$W(W_0)$	$\eta(\eta_0)$	x	h
0·0	49·406	2·6300	—	—
0·2	49·363	2·5185	2.623	7·33
0·4	49·242	2·4314	4·620	6·43
0·6	49·182	2·3308	8·002	7·39
1·0	48·928	2·1656	11·240	6·18
2·026	48·003	1·8271	19·002	5·10
3·003	46·799	1·6194	22·636	4·06

h und $\bar{c}$ aufzustellen, so ergibt sich, dass die Abnahme des ersteren linear proportional der Zunahme von $\bar{c}$ erfolgt. Durch Ausgleichungsrechnung erhält man die beiden Gleichungen:

für die Reihe I KCl in KNO_3-Lösungen:

$$h_{KNO_3} = 6{\cdot}67 - 1{\cdot}4 \times 2\bar{c}_{KNO_3} \tag{9}$$

für die Reihe II KNO in KCl-Lösungen:

$$h_{KCl} = 7{\cdot}21 - 0{\cdot}56 \times 2\bar{c}_{KCl}. \tag{9a}$$

Beim Übergang zu sehr verdünnten Lösungen nähert sich also h_{KNO_3} dem Werte 6·67 und h_{KCl} dem Werte 7·21. Beziehen wir auf Ionen so sind, da es sich um Mittelwerte handelt

$$h_{KNO_3} = \frac{h_{K^\cdot} + h_{NO_3'}}{2} \quad \text{und} \quad h_{KCl} = \frac{h_{K^\cdot} + h_{Cl'}}{2} \tag{10}$$

und die beiden für sehr verdünnte Lösungen erhaltenen Zahlen bedeuten gleichzeitig die von einem Ion des KNO_3 bzw. KCl im Mittel gebundenen Anzahl Moleküle Wasser. P. Lénard[1]) hat in letzter Zeit die Hydratation des $K^\cdot$ und Cl'-Ions genau berechnet und findet für

[1]) Ann. d. Physik **61**, 725 (1920).

$h_{K'} = 7$ und für $h_{Cl'} = 6$. Dies würde für h_{KCl} einen Mittelwert von 6·5 bedingen, welcher mit unserem Werte gut übereinstimmt. Für $h_{NO'_3}$ würde unter Zugrundelegung des von P. Lénard für $h_{K'}$ gefundenen Wertes aus unseren Messungen 6·34 resultieren, ein Wert, der ebenfalls durchaus wahrscheinlich ist. Eingehende Angaben über die Hydratation der Ionen des *KCl* verdanken wir E. W. Washburn[1]), nach welchem die Werte für $h_{Cl'}$ und $h_{K'}$ bei Konzentrationen von $1 - 1{\cdot}5\,n$ durch die Gleichung

$$h_{K'} = 1{\cdot}3 \pm 0{\cdot}2 + 1{\cdot}02\,h_{Cl'} \qquad (11)$$

zusammenhängen. Führt man den Wert für $h_{K'}$ in die obige Gleichung (10) für h_{KCl} ein, so erhält man unter Zugrundelegung des bei einer Konzentration von etwa $1{\cdot}25\,n$ nach Gleichung (9a) geltenden Wertes für $h_{KCl} = 5{\cdot}81$, für $h_{K'} = 6{\cdot}51$, und $h_{Cl'} = 5{\cdot}11$. Diese Zahlen weichen nicht stark von den durch Lénard festgestellten Werten ab und stimmen auch völlig mit den von A. Buchböck[2]) angegebenen für die Ionen des *KCl* gemessenen überein. Viel grössere und damit unwahrscheinlichere Werte für Hydratationen der hier vorkommenden Ionen ergeben die Untersuchungen von H. Riesenfeld und Reinhold[3]) sowie die Messungen von H. Remy[4]).

Es ist sehr bemerkenswert, dass man auf Grund der einfachen Gleichung (7) zu Werten für Ionenhydratationen gelangt, die ausserordentlich gut mit den Ergebnissen von Untersuchungen übereinstimmen, welche die Feststellung der Hydratation auf völlig von unseren verschiedenen Wegen angestrebt haben.

Die beiden folgenden Tabellen erweisen ausserdem, dass die Gleichungen (9) und (9a) tatsächlich zutreffen. Nur in verdünnten Lösungen zeigen sich Störungen, welche ziemlich hohe Werte erreichen. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass gerade in diesen Fällen, da das Verhältnis der Lösungswärmen in reinem Wasser und in der wenig konzentrierten Salzlösung in den Ansatz kommt, die Werte von Versuchsfehlern stärker beeinflusst werden als später. Die verschiedenen Vorzeichen der Differenzen zwischen theoretischen und gemessenen Werten zeigen, dass es sich in ihnen kaum um eine etwa verborgene Gesetzmässigkeit handeln kann.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 513 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 563 (1906).
[3]) Zeisschr. f. physik. Chemie **66**, 675 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 467 (1915); siehe darüber auch Nernst, Theor. Chemie 8 bis 10. Aufl. Stuttgart 1921, S. 440 ff.

Tabelle 14. Reihe I.
KCl in KNO_3-Lösungen.

$\bar{c}$	berechnet	gefunden	Differenz 2 bis 3 in Prozent
1	2	3	4
0·2	6·30	7·32	— 1·02
0·4	5·94	5·62	+ 0·32
0·6	5·58	5·88	— 0·30
1·0	4·85	4·76	+ 0·09
1·5	3·94	3·99	— 0·05

Tabelle 15. Reihe II.
KNO_3 in *KCl*-Lösungen.

$\bar{c}$	berechnet	gefunden	Differenz 2 bis 3 in Prozent
1	2	3	4
0·2	7.01	7·33	— 0·32
0·4	6·80	6·43	+ 0·37
0·6	6·60	7·39	— 0·79
1·0	6·18	6·18	± 0·00
2·026	5·10	5·10	± 0·00
3·003	4·06	4·06	± 0·00

Bei Betrachtung der für die Ionenhydratation erhaltenen Werte und ihres gesetzmässigen Zusammenhanges mit der Konzentration $\bar{c}$ fällt zunächst die Kontinuität dieses Zusammenhanges ins Auge, welche wohl auch bei anderen Bestimmungen der Ionenhydratation auftrat, jedoch bis nun nicht in einem derartig grossen Konzentrationsintervall verfolgt wurde, wie es hier geschehen ist. Die gebrochenen Zahlen, welche für die von einem Ion in ihrer Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit beeinflussten Moleküle Wasser gewonnen wurden, können entweder bedeuten, dass nicht alle Ionen bei ein und derselben Konzentration auf die gleiche Anzahl Wassermoleküle einwirken oder sie können auch das äussere Anzeichen für Einflüsse sein, welche bei der Aufstellung unserer Gleichungen nicht mit berücksichtigt worden sind.

In diesem Abschnitte wurde einleitend bereits bemerkt, dass hier unter Hydratation einfach nur die Tatsache verstanden werden soll, dass in einer Salzlösung nicht alle Wassermoleküle so frei beweglich und reaktionsfähig sind wie in reinem Wasser. Berücksichtigt man dies, so kann auch den hier erhaltenen Werten nicht einfach die Bedeutung zugeschrieben werden, welche man gewöhnlich mit dem Ausdruck Hydratation verbindet, sondern es ist in ihnen sicher auch der Ausdruck für die Einflüsse des elektrostatischen Ionenfeldes enthalten.

Wir müssen uns nun fragen, in welcher Weise sich derartige Einflüsse in bezug auf die Lösungswärme geltend machen können. Bei einem Lösungsvorgange, wie er unseren Messungen zugrunde liegt, kann die Wärmetönung, die den ganzen Vorgang begleitet, in eine Reihe von Wärmetönungen zerlegt werden. Beim Auflösen der ersten Anteile des festen Stoffes tritt die erste Lösungswärme auf, der ständig bei Weiterauflösen neuer Anteile des Salzes intermediäre Lö-

sungswärmen folgen, bis der ganze Vorgang mit der letzten Lösungswärme schliesst. In welcher Weise und mit welchem Betrage die einzelnen Arten der Lösungswärme an der Zusammensetzung der gesamten Wärmetönung beteiligt sind, hängt von der Geschwindigkeit des Lösungsvorganges ab. Die gesamte gemessene Wärmetönung jedoch wird in ihrer Grösse von der Geschwindigkeit des Lösungsvorganges nicht beeinflusst. Die Bedingungen, unter welchen sich immer neue Stoffmengen auflösen, ändern sich daher im Laufe des Lösungsvorganges selbst fortgesetzt und dies gilt natürlich in gleicher Weise von der Auflösung in reinem Lösungsmittel als auch von der Auflösung in einer Salzlösung.

Wir können annehmen, dass auch bei Lösungsvorgängen, wie sie hier betrachtet wurden, zunächst die molekulare Gitterenergie, also jene Energie zu überwinden ist, welche mit der Freimachung der Ionen aus dem Gitterverbande und ihrer genügend weiten Entfernung voneinander verbunden ist. Betrachten wir die Auflösung in reinem Lösungsmittel, so ist die Auflösung der ersten geringen Menge der voneinander in unendlicher Entfernung befindlichen Ionen nur mit derjenigen Energiemenge verbunden, welche den Vorgang der Hydratation begleitet (erste Lösungswärme). Je mehr Salz nun im Verlaufe des gesamten, längere Zeit dauernden Lösungsprozesses in die Lösung getreten war, um so stärker wird das elektrostatische Feld in derselben, welches die weiter in Lösung gehenden Ionen vorfinden. Die gleiche Menge Ionen verbraucht daher je später sie in Lösung geht, bzw. je konzentrierter das Lösungsmittel durch die teilweise vorausgehende Auflösung des Salzes geworden ist, immer weniger Energie. Daher ist die letzte Lösungswärme im allgemeinen kleiner als die erste[1]).

Anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Salzlösungen als Lösungsmittel. Das elektrostatische Feld ist hier stets schon von vornherein vorhanden und wir erhalten daher einen grösseren Teil der Energie, welche notwendig ist, um die Ionen aus dem Gitterverband auf unendliche Entfernung voneinander zu bringen, wieder zurück, als bei der Auflösung in reinem Wasser, wenn nur die Energie stets auf die gleiche Menge der in Lösung gegangenen Substanz bezogen wird. Dagegen wird die wahre Hydratationswärme, also jene Wärmetönung, welche die physikalische bzw. die chemische Reaktion der Ionen mit den Molekülen des Lösungsmittels begleitet, verglichen mit der in reinem Lösungsmittel auftretenden, kleiner, weil weniger

[1]) Siehe darüber ausführlicher bei K. Fajans, loc. cit, J. Wüst und E. Lange, loc. cit.

Wasser pro Mol des zu lösenden Stoffes frei beweglich zur Verfügung steht, als im zweiten Falle. Das gegenseitige Verhältnis dieser beiden Energiebeträge bestimmt also den Gang der gesamten Lösungswärme mit der Konzentration in der Lösungsmittellösung.

Genauere Rechnungen in dieser Richtung anzustellen, ist heute zumindest noch verfrüht. Jedenfalls können wir auf Grund des Ganges der Q-Werte mit steigender c-Konzentration sagen, dass je höher c ist um so mehr elektrostatische Energie beim Auflösen eines Mols frei wird und um so weniger Energie aus der eigentlichen Auflösung, der physikalischen oder chemischen Reaktion der gasförmigen Ionen mit dem Wasser als Lösungsmittel gewonnen wird. Die Steigerung des ersten Energiebetrages überwiegt die Abnahme des zweiten.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von integralen Lösungs- und Verdünnungswärmen beschrieben, welche die Ermittlung dieser Grössen mit einer Genauigkeit von 0·4 bis 0·8% gestattet.

Es wurden integrale Lösungs- und Verdünnungswärmen von KCl und KNO_3 in Wasser und von KCl in KNO_3-Lösungen bzw. von KNO_3 in KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen gemessen. Aus diesen Werten wurde die gesamte Lösungswärme berechnet. Die gefundenen Werte wurden, soweit bereits Messungen derselben Grössen vorhanden waren, mit diesen verglichen.

Es wurden Beziehungen aufgestellt, welche zwischen der Lösungswärme und der Salzkonzentration in der Lösungsmittellösung bestehen und die Lösungswärme bei jeder gegebenen Beschaffenheit der Lösungsmittellösung voraus berechnen lassen.

Es wurde die Gegenseitigkeit der molekularen relativen Lösungswärmebeeinflussung erörtert.

Es wurde auf den Zusammenhang von Hydratation und gesamter Lösungswärme hingewiesen und eine Gleichung aufgestellt, welche die Hydratation zu berechnen erlaubt. Für die Ionenhydratation wurden auf diesem voraussetzungslosen Wege ähnliche Werte erhalten, wie sie andere Forscher auf anderen Wegen ermittelt haben.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden diskutiert und im Lichte der neueren Anschauungen über das elektrostatische Ionenfeld kurz besprochen.

Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äussersten[1]) Verdünnung bis zur Sättigung.

III. Kaliumfluorid und Kaliumfluoriddihydrat.

Von

E. Lange und **A. Eichler.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 27.)

In Fortsetzung der früheren Bestimmungen der Lösungs- und Verdünnungswärmen von acht Alkalihalogeniden[2]) wurden mittels des dort beschriebenen adiabatischen Kalorimeters die Lösungs- und Verdünnungswärmen des Kaliumfluorids und seines Hydrates $KF \cdot 2H_2O$ in dem bei 25° C zugänglichen Konzentrationsgebiet gemessen.

I. Herstellung von Kaliumfluorid und Kaliumfluoriddihydrat.

1. Die Darstellung des zur Messung verwendeten reinen, neutralen und vollkommen wasserfreien ***KF*** erfolgte in der von J. Mc Adam und E. F. Smith[3]) für NaF angegebenen Weise durch Erhitzen des Bifluorids $KF \cdot HF$ im scharf getrockneten Stickstoffstrom. Dieses befand sich hierzu in einer kleinen Platinschale, die in einem Platinbecher stand und mit einem Platintrichter so bedeckt war, dass der durch den Trichterstiel von oben einströmende Stickstoff zwischen Trichter- und Schalenrand entweichen konnte. Der Platinbecher selbst stand bis zu seinem oberen Rand in einem elektrischen Ofen.

Zur Gewinnung des reinen Bifluorids wurde reinstes, kristallisiertes Kaliumkarbonat ($K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, Präparat von de Haën mit Garantieschein) in der theoretischen Menge in reinste 40%ige wässerige Flusssäure eingetragen, wobei das $KF \cdot HF$ aus der eisgekühlten Lösung sofort ausfiel und abgesaugt werden konnte. Die wässerige Flusssäure wurde hergestellt durch Erhitzen von Kaliumbifluorid in einer von J. Simons[4])

[1]) In den früher unter diesem Titel veröffentlichten zwei Arbeiten[2]) muss auf Grund der neueren Messungen der Verdünnungswärmen im Gebiet sehr verdünnter Lösungen (vgl. E. Lange und G. Messner, a. a. O.) in bezug auf den damals als bedingungsweise extrapoliert bezeichneten Verlauf der L_c- und Λ_c-Kurven in diesem Grenzgebiet eine in Vorbereitung befindliche Korrektur angebracht werden.

[2]) J. Wüst und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 161 ff. (1925); E. Lange und F. Dürr, Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 361 ff. (1926); E. Lange und E. Schwartz, Zeitschr. f. physik. Chemie **129** (1927).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 592 (1912).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2179 (1924).

angegebenen Kupferapparatur und Absorption des entweichenden *HF* in doppelt destilliertem Wasser. Der dort angegebene Apparat wurde zu diesem Zwecke nur insoweit geändert, als auf das aufsteigende weite Rohr ein im Winkel von etwa 40° nach unten abbiegendes, 1 cm weites Rohr angesetzt wurde. Im Abstand von 50 cm vom oberen Knie bog dasselbe senkrecht nach unten um und endigte in einem durch Gewinde befestigten, konisch auslaufenden kleinen Ansatz; auf diesen wurde mittels Kupferfolie als Dichtungsmittel der Stiel eines Platintrichters aufgesteckt, dessen unterer Rand gerade unter die Oberfläche des vorgelegten, in einem eisgekühlten Platinbecher sich befindenden Wassers tauchte.

Eine 1-normale wässerige Lösung des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen, vollkommen wasserfreien *KF* wies eine nach der Indikatormethode festgestellte schwache Alkalität von $p_H = 8{\cdot}25$ auf. In Übereinstimmung damit errechnet sich aus dem Dissoziationsgrad der *HF*[1]) (für die gleiche Konzentration) unter Vernachlässigung des Kohlensäuregehalts des Wassers ein $p_H = 8{\cdot}4$. Für die gemessenen Lösungswärmen spielt eine mit dieser geringen Hydrolyse etwa verbundene Wärmetönung keine Rolle.

Von den zur direkten Messung von Lösungswärmen in mehreren Anteilen hergestellten Salzperlen wurden nur diejenigen Portionen benutzt, die sich in Stichproben als praktisch neutral erwiesen.

Die qualitative Prüfung des *KF* liess auf spektroskopischem Wege höchstens die Anwesenheit von Spuren von *Na* und *Ca* erkennen. Die nephelometrische Halogenid-Silbertitration wies auf weniger als 0·1 ‰ *Cl*; SO_4 konnte nicht nachgewiesen werden. Das Abrauchen einer Einwage von 1·1442 g (bzw. 1·0806 g) *KF* mit überschüssiger Überchlorsäure und Erhitzen bei etwa 250° ergab 2·7278 g (bzw. 2·5763 g) $KClO_4$, entsprechend 1·1438 g (bzw. 1·0803 g) *KF*. Die Ausfällung mit überchlorsäurehaltigem Alkohol nach dem Abrauchen ergab innerhalb der ziemlich grossen Versuchsfehlergrenze dieser Methode von ~ 1 ‰ den theoretisch berechneten *K*-Gehalt. Der Reinheitsgrad des verwendeten Salzes lässt sich demnach zu etwa 99·95 % schätzen.

Die physikalische Definiertheit des *KF* ist auf Grund der an drei anderen, ebenfalls nur im *NaCl*-Gitter kristallisierenden Alkalihalogeniden festgestellten Unabhängigkeit der Kristallkonfiguration von der Vorbehandlung[2]) mit genügender Sicherheit anzunehmen.

2. Das ebenfalls zur Messung verwendete $\boldsymbol{KF \cdot 2\,H_2O}$ wurde gewonnen durch Auflösen von *KF* in heissem Wasser, dessen Menge die aus der Formel berechnete um etwa 5 % überschritt, sofortiges Abkühlen der Lösung und Absaugen des Kristallbreies auf einem Platin-

[1]) E. Deussen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 300 ff. (1905).

[2]) E. Lange und F. Dürr, Thermochemische Prüfung einiger Alkalihalogenide auf Metastabilität. Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 85 (1926).

trichter. Das Hydrat wurde nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier durch mehrwöchige Aufbewahrung (unter häufigem Zerreiben) über einem Gemisch von KF und $KF \cdot 2H_2O$ von überschüssigem Wasser befreit. Durch Abrauchen mit Überchlorsäure ergab sich ein KF-Gehalt von 61·71% (Mittel aus 61·69% und 61·73%), d. h. ein H_2O-Gehalt von 38·29% statt des theoretischen von 38·28%.

Auf Grund dieser Herstellung des leichtlöslichen Hydrates aus gesättigter Lösung ist es als höchst wahrscheinlich anzusehen, dass mit Abwesenheit von metastabilen Modifikationen gerechnet werden kann.

3. Die zu den später beschriebenen Verdünnungsversuchen verwendeten, bei 25° C **an $KF \cdot 2H_2O$ gesättigten Lösungen** wurden ebenfalls durch Abrauchen mit Überchlorsäure in mehreren, unabhängigen Versuchen auf ihren Gehalt geprüft. Es ergab sich hierbei der bis jetzt in der Literatur noch nicht angegebene Wert der Sättigungskonzentration bei 25·0 C von $\frac{49{\cdot}58 \text{ g } KF}{100 \text{ g Lösung}} = \frac{30{\cdot}49 \text{ Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen P. Waldens[1]) wurde ferner festgestellt, dass verdünnte bis mittelstarke Lösungen von KF Glas überhaupt nicht angreifen. Nahezu gesättigte Lösungen liessen erst nach mehrtägigem Stehen in Glasgefässen einen äusserst geringen Niederschlag erkennen, von dem nicht einmal sicher ist, ob er nicht aus der vielleicht nicht ganz klaren Lösung selbst stammt; seine Menge betrug schätzungsweise 0·05 bis 0·1‰ der in der Lösung befindlichen KF-Menge.

II. Apparative Veränderungen.

1. Zu der später beschriebenen Messung der Lösungswärme des $KF \cdot 2H_2O$, das seiner Zerfliesslichkeit wegen und, da es auch nicht in Perlenform herzustellen war, nicht in der früher mehrfach angegebenen Weise durch einen Trichter eingeworfen werden konnte, wurde eine besondere, in Fig. 1 wiedergegebene Vorrichtung gebaut. Der bei dieser für das Salz zur Verfügung stehende Raum musste grösser gewählt werden als bei dem früher beschriebenen Lamellenrohr[2]) und musste ausserdem zwecks Gewährleistung der Temperaturgleichheit zwischen der ziemlich grossen Salzmenge und dem Lösungswasser vor dem Auflösungsprozess längere Zeit in die Wasserfüllung des Kalorimeters eintauchen. Zur Beschleunigung des Vermischungsvorgangs wurde das Flüssigkeitsniveau im Einwurfrohr nach dem Einwurf durch Luftdruckveränderung mehrmals gehoben und gesenkt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 58 (1888).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 135 (1925).

In der Fig. 1 stellt R den durch den Kalorimeterdeckel führenden Teil des Glasrohres dar, Re den unter der Flüssigkeitsoberfläche O sich befindenden und die Substanz enthaltenden Teil desselben. V ist ein als Verschluss dienender Gummistopfen, der durch den Platindraht D, welcher um Re gelegt ist und auf zwei kleinen Glasnasen ruht, nach dem Ausstossen festgehalten wird. Das Öffnen geschieht mittels des Glasstabes St, der dabei um eine vorher bestimmte, an Hand der eingestellten Marke M erkennbare Strecke heruntergedrückt wird. Zuvor wird Hahn H am T-Stück T_2 geöffnet, um die durch das eindringende Wasser verdrängte Luft entweichen zu lassen, und nachträglich wieder geschlossen. Die nun auch in Re befindliche Flüssigkeit wird zwecks Spülung des Rohres Re und Vermischen der Flüssigkeit mehrfach durch Betätigung eines bei G angeschlossenen kleinen Gummiballons gesenkt und gehoben; letzterer hat denselben Rauminhalt wie der vom Salz erfüllte Teil des Rohres.

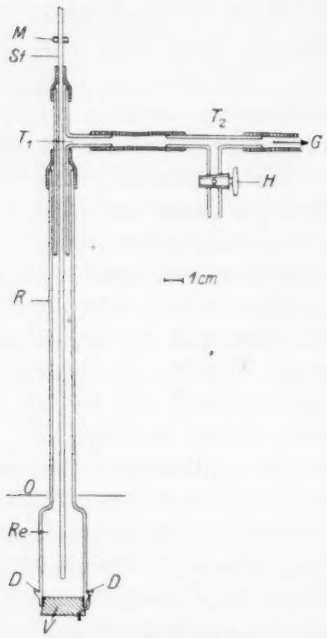


Fig. 1. Einwurfgefäss.

2. Die zur Messung der Heizzeit verwendete, in $^1/_{50}$ Sekunden geteilte Stoppuhr wurde hinsichtlich ihres Stoppfehlers und der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur durch Kontrolle mit einer astronomischen Normaluhr geprüft. Die Auslösung der Stoppuhr erfolgte dabei in geeigneter Weise durch eine elektrische, automatisch wirkende Kontaktvorrichtung[1]). Die erhaltenen, bei den Messungen berücksichtigten Korrekturwerte sind aus Fig. 2 ersichtlich.

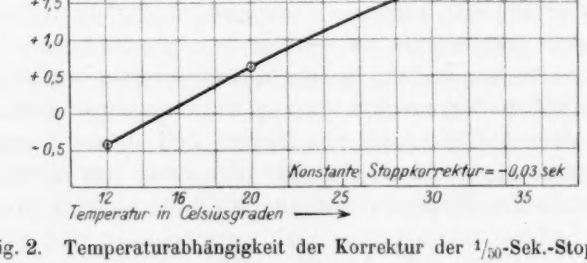


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Korrektur der $^1/_{50}$-Sek.-Stoppuhr.

[1]) Beschrieben bei E. Lange und E. Schwartz, Zeitschr. f. physik. Chemie **129** (1927).

III. Messungen.

1. Kaliumfluorid, wasserfrei.

a) Wegen der grossen Schwierigkeiten, die sich der Herstellung grösserer Mengen praktisch hydroxydfreier Salzperlen entgegenstellten, konnte nur ein kleiner, die Anfangskonzentrationen bis 5·69 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ umfassender Teil der Lösungswärmen als intermediäre Lösungswärmen direkt bestimmt werden; die hierfür verwendeten KF-Perlen wurden

Tabelle 1. Intermediäre und integrale Lösungswärmen im Konzentrationsgebiet 0·185 bis 5·69 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$.

Wassermenge 200·74 g;

$$\text{Heizstärke} = 0{\cdot}2390 \cdot \left(\frac{9{\cdot}1850 \cdot 1{\cdot}001}{22{\cdot}523}\right)^2 \cdot 22{\cdot}433 = 0{\cdot}8934 \text{ cal/sec.}$$

Einzeln eingeworfene Salzmenge	Gemessene Wasserwerte	Korrigierte Temperaturdifferenz	Wärmetönung	Intermediäre Lösungswärmen: Mittlere Konzentration	Intermediäre Lösungswärmen: A'_c	Integrale Lösungswärmen: Konzentration	Integrale Lösungswärmen: L_c
Gramm	cal/Grad	Grad	cal	Mol KF / 100 Mol H_2O	cal/Mol KF	Mol KF / 100 Mol H_2O	cal/Mol KF
2·3992	221·48	+ 0·7657	+ 169·6	0·185	+ 4106 [3]	0·371	+ 4106
2·4018	219·62 [1]	0·7650	168·0	0·556	4064	0·742	4086
2·4382	220·10 [1]	0·7729	170·1	0·930	4054	1·118	4075
3·6017	218·49	1·1471	250·6	1·396	4043	1·675	4064
2·6414	217·87	0·8391	182·8	1·879	4021	2·083	4056
8·0921	216·66	2·5654	555·8	2·708	3991	3·332	4032
6·7269	216·47	2·1508	465·6	3·855	(3970) [2]	4·372	4017
8·5325	217·23	2·6738	580·8	5·031	3955	5·690	4002

[1] Der zweite Wasserwert liegt zwar etwas tief, der dritte etwas hoch; die A'_c- bzw. L_c-Werte in Spalte 6 und 8 sind jedoch die sich daraus direkt ergebenden Werte.

[2] Obgleich zwei auf innerhalb 1‰ übereinstimmende Wasserwertbestimmungen ausgeführt wurden, weist der sich daraus ergebende Wert für die intermediäre Lösungswärme eine weit ausserhalb der üblichen Fehlergrenze liegende Abweichung auf. Aus dem übrigen Verlauf der Kurve wurde aber mit genügender Genauigkeit statt dieses offensichtlich falsch gemessenen Wertes der richtige durch Interpolation gewonnen und für die weiteren Rechnungen verwendet.

[3] Die durch die in grosser Verdünnung vorgenommenen Messungen (siehe Tabelle 3, 1. Versuch) festgestellte starke Krümmung der A'_c-Kurve in der Nähe der Konzentration 0·185 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ machte eine Korrektur des Wertes $A'_c = +4106$ auf $+4100$ cal/Mol erforderlich, um zu dem wahren Wert der differentialen Lösungswärme A_c zu gelangen.

unter Benutzung einer von E. Lange und E. Schwartz[1]) angegebenen besonderen Schmelzapparatur erzeugt. Die Hydrolyse während des Schmelzprozesses wurde durch trockenen Stickstoff möglichst niedrig gehalten. Die in dieser Messreihe erlangten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In der Figur 3 sind die aus dieser Messreihe sich ergebenden Werte durch ◯ markiert.

b) Der grösste Teil der Kurve der integralen Lösungswärmen wurde durch Messung von Verdünnungswärmen gefunden und daraus die differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen berechnet. Im Verlaufe der Messreihe wurden mehrfach zur Volumenverminderung an geeigneter Stelle gewogene Mengen von Lösung entnommen und dabei in einzelnen Fällen die berechenbare Konzentration geprüft und für richtig befunden. Selbstverständlich wurde in besonderen Versuchen geprüft, wie gross und wie reproduzierbar der nach dem Ausblasen von Verdünnungswasser in der Verdünnungspipette zurückbleibende Flüssigkeitsrest war; er wurde entsprechend in Rechnung gesetzt.

In Spalte 7 der Tabelle 2 sind die aus dieser Messreihe sich ergebenden, auf cal/Mol KF umgerechneten, für den Bereich zwischen Anfangs- und Endkonzentration geltenden Verdünnungswärmen angegeben. Für die Endkonzentration $5{\cdot}082\,\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ wurde aus der Kurve der integralen Lösungswärmen der Wert $L_c = +4009$ cal/Mol interpoliert und hieraus und aus den Verdünnungswärmen die in Spalte 8 angegebenen übrigen integralen Lösungswärmen berechnet.

c) Zur genaueren Festlegung der Kurve im Gebiete hoher Konzentration wurden in ganz ähnlicher Weise vier, das Konzentrationsgebiet 30·49 bis $28{\cdot}05\,\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ unterteilende Verdünnungswärmen gemessen, worüber die in Tabelle 2 unter Versuch 2 ersichtlichen Werte Aufschluss geben.

d) Zwecks Kontrolle der sich aus Versuch 1 und 2 durch Summierung ergebenden ganzen Lösungswärme L_s wurden zwei besondere Verdünnungsversuche ausgeführt; der erste davon ging von einer praktisch gesättigten Lösung von $30{\cdot}47\,\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$, der zweite von einer nahezu gesättigten Lösung der Konzentration $30{\cdot}23\,\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ aus. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 unter Versuch 3 und 4 angegeben.

[1]) A. a. O.

Tabelle 2. Verdünnungsversuche[1]).

Anfangskonzentration Mol KF / 100 Mol H_2O	Menge der Lösung in Gramm	Verdünnungswasser in Gramm	Endkonzentration Mol KF / 100 Mol H_2O	Gemessene Wasserwerte cal/Grad	Korrigierte Temperaturdifferenz Grad	Verdünnungswärme cal/Mol KF	Integrale Lösungswärme L_c für Anfangskonzentration cal/Mol KF
1[2]). Interpolierter Anschlusswert für $c_{\text{Ende}} = 5{\cdot}082 \frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ ist $L_c = +4009$ cal/Mol.							
$30{\cdot}492$	225·47	10·161	$27{\cdot}99_0$	$161{\cdot}2_1$	$+2{\cdot}2363$	$+187{\cdot}3_6$	$+2416{\cdot}_3$
$27{\cdot}99_0$	235·63	10·408	$25{\cdot}82_0$	$171{\cdot}1_3$	1·9404	$172{\cdot}6_0$	$2603{\cdot}_6$
$25{\cdot}82_0$	246·04	10·326	$23{\cdot}97_6$	$181{\cdot}9_7$	1·6067	$151{\cdot}9_7$	$2776{\cdot}_2$
$23{\cdot}97_6$	256·37	10·127	$22{\cdot}40_7$	$192{\cdot}3_7$	1·2967	$129{\cdot}6_2$	$2928{\cdot}_2$
$22{\cdot}40_7$	223·22	16·419	$19{\cdot}88_7$	$179{\cdot}1_0$	1·8500	$205{\cdot}6_3$	$3057{\cdot}_8$
$19{\cdot}88_7$	239·64	20·729	$17{\cdot}41_4$	$199{\cdot}2_3$	1·5284	$188{\cdot}9_4$	$3263{\cdot}_5$
$17{\cdot}41_4$	223·68	25·411	$14{\cdot}79_0$	$198{\cdot}2_3$	1·2526	$179{\cdot}3_4$	$3452{\cdot}_4$
$14{\cdot}79_0$	213·91	25·650	$12{\cdot}56_5$	$197{\cdot}6_4$	0·7776	$129{\cdot}2_7$	$3631{\cdot}_7$
$12{\cdot}56_5$	189·07	24·664	$10{\cdot}61_9$	$187{\cdot}8_8$	0·4673	$93{\cdot}5_6$	$3761{\cdot}_0$
$10{\cdot}61_9$	213·73	32·460	$8{\cdot}820_4$	$222{\cdot}5_5$	0·2884	$68{\cdot}4_9$	$3854{\cdot}_6$
$8{\cdot}820_4$	206·95	32·674	$7{\cdot}333_3$	224·4	0·1527	$43{\cdot}4_3$	$3923{\cdot}_0$
$7{\cdot}333_3$	201·01	32·470	$6{\cdot}112_4$	226·1	0·0798	$27{\cdot}2_5$	$3966{\cdot}_5$
$6{\cdot}112_4$	189·98	32·198	$5{\cdot}082_0$	219·7	0·0376	$15{\cdot}3_4$	$3993{\cdot}_7$
2[2]). Interpolierter Anschlusswert für $c_{\text{Ende}} = 28{\cdot}05 \frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ ist $L_c = +2599$ cal/Mol.							
$30{\cdot}49_4$	220·52	2·485	$29{\cdot}82_7$	$149{\cdot}8_9$	$+0{\cdot}6203$	$+49{\cdot}41$	$+2413{\cdot}_{94}$
$29{\cdot}82_7$	223·01	2·324	$29{\cdot}23_0$	$151{\cdot}9_2$	0·5614	45·32	$2463{\cdot}_{35}$
$29{\cdot}23_0$	225·33	2·566	$28{\cdot}59_7$	$154{\cdot}6_0$	0·5799	47·58	$2508{\cdot}_{67}$
$28{\cdot}59_7$	227·90	2·515	$28{\cdot}05_0$	$156{\cdot}9_1$	0·5128	42·75	$2556{\cdot}_{25}$
3. (1. Kontrollversuch.) Interpolierter Anschlusswert für $c_{\text{Ende}} = 2{\cdot}898 \frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ ist $L_c = +4040$ cal/Mol.							
$30{\cdot}47_0$	34·132	163·80	2·898	198·6	$+2{\cdot}3701$	$+1618$	$+2422$
4. (2. Kontrollversuch.) Interpolierter Anschlusswert für $c_{\text{Ende}} = 2{\cdot}739 \frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ ist $L_c = +4043$ cal/Mol.							
$30{\cdot}23_2$	35·485	180·44	2·739	218·5	$+2{\cdot}2228$	$+1611$	$+2432$

Die aus Verdünnungsversuch 1 und 2 sich ergebenden L_c-Werte sind in Fig. 3 durch $\dot{\circ}$ bzw. $\bar{\circ}$ wiedergegeben, L_c aus Versuch 4 durch □. Der Wert L_c aus Versuch 3 fällt in den Bereich des — die aus Versuch 1 und 2 erhaltenen L_s-Werte kennzeichnenden — Zeichens ⊙.

[1]) Sämtliche Resultate aus Versuch 1 und 2 sind — als Zwischenzahlenwerte — mit höherer als ihnen zukommender Genauigkeit angegeben; erst die Schlussresultate in Tabelle 5 wurden abgerundet.

Tabelle 3. Intermediäre Lösungswärmen aus den mittels Verdünnungswärmen berechneten integralen Lösungswärmen[1]).

Mol KF in 100 Mol H_2O	Integrale Lösungswärme für vorstehende Salzmenge cal	Intermediäre Lösungswärmen: Mittelwert des Konzentrationsintervalles Mol KF / 100 Mol H_2O	Intermediäre Lösungswärmen: Δ'_c cal/Mol KF
1. Konzentration 0·050 bis 0·3706 Mol KF / 100 Mol H_2O			
0·0500	+ 208·8$_5$		
0·1500	621·$_0$	0·100	+ 4122
0·1000	415·$_3$		
0·2000	826·$_0$	0·150	4107
0·3000	1234·$_2$	0·250	4082
0·3706	1521·$_6$	0·335	4071
2. Konzentration 5·082 bis 30·49 Mol KF / 100 Mol H_2O			
5·082$_0$	+ 203737		
6·112$_4$	244111	5·597	+ 3918
7·333$_3$	290875	6·723	3830
8·820$_4$	346024	8·077	3709
10·61$_9$	409320	9·720	3519
12·56$_5$	472570	11·60	3250
14·79$_0$	537129	13·68	2902
17·41$_4$	601201	16·10	2442
19·88$_7$	649012	18·65	1933
22·40$_7$	685161	21·15	1435
23·97$_6$	702065	23·20	1077
25·82$_0$	716815	24·90	800
27·99$_0$	728748	26·91	550
30·49$_2$	736778	29·24	321
3. Konzentration 28·05 bis 30·49 Mol KF / 100 Mol H_2O			
28·05$_0$	+ 729020		
28·59$_7$	731011	28·33	+ 365
29·23$_0$	733162[2])	28·92	340
29·82$_7$	734745	29·53	265
30·49$_4$	736107	30·16	204

e) Um für das Konzentrationsintervall von 5·69 bis 30·49 Mol KF / 100 Mol H_2O

[1]) Sämtliche Werte aus Versuch 1 und 2 sind — als Zwischenzahlenwerte — mit höherer als ihnen zukommender Genauigkeit angegeben; erst die Schlussresultate wurden abgerundet.

[2]) Unter Benutzung des interpolierten Wertes $L_c = + 2508.{}_{25}$ cal/Mol.

in dem nur Verdünnungswärmen gemessen wurden, die differentialen Lösungswärmen $\mathcal{A}_c$ zu erlangen, wurden aus den Versuchsdaten die integralen Lösungswärmen für die den einzelnen Konzentrationen entsprechenden Salzmengen, bezogen auf 100 Mol Wasser, berechnet. Ihre Werte sind, nicht abgerundet, nebst den zugehörigen Salzmengen in Spalte 1 und 2 der Tabelle 3 zusammengestellt. Aus den entsprechenden Differenzen der Kalorienwerte und Salzmengen erhält man die in Spalte 4 angegebenen molaren intermediären Lösungswärmen $\mathcal{A}'_c$ pro Mol Salz für die in Spalte 3 verzeichneten Mittelwerte der Konzentrationsintervalle. Aus den in der Nähe der Sättigungskonzentration erhaltenen intermediären Lösungswärmen wurde durch Extrapolation die letzte Lösungswärme $\mathcal{A}_s = +185$ cal/Mol ermittelt.

Die in dieser Tabelle 3 unter 1, 2 und 3 angegebenen Endwerte sind in Fig. 3 analog den entsprechenden integralen Lösungswärmen durch △, ♁ bzw. ♁ gekennzeichnet.

Im allgemeinen ist die Kurve der intermediären Lösungswärmen $\mathcal{A}'_c$ so schwach gekrümmt, dass diese ohne Korrektur als differentiale Lösungswärmen $\mathcal{A}_c$ angesehen werden können. Nur in der Nähe der Konzentration 0·18 und 6 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ wurde eine geringfügige Verschiebung vorgenommen.

f) Für die Vervollständigung der integralen Kurve im Kurvenanfang wurden die von E. Lange und G. Messner[1]) in grosser Verdünnung gemessenen Verdünnungswärmen herangezogen.

Anfangskonzentration c in $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Endkonzentration c in $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$	Verdünnungswärme cal/Mol KF
0·3706	0·05145	+ 70
0·1799	0·02501	62·3
0·01799	0·002501	23·5
0·05145	0·007124	40·5

Die aus diesen Werten unter Anschluss an den Wert der integralen Lösungswärme bei Konzentration 0·3706 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$ $L_c = +4106$ berechneten integralen Lösungswärmen sind in Fig. 3 als △ ein-

[1]) Als vorläufige, aber für vorliegenden Zweck genügend genaue Werte veröffentlicht, Zeitschr. f. Elektrochemie **33** (1927); Nachtrag.

getragen. Infolge der gefundenen strengen Proportionalität der integralen Verdünnungswärme mit $\sqrt{c}$ unterhalb der Konzentration 0·052 $\frac{\text{Mol } KF}{100 \text{ Mol } H_2O}$, im sogenannten Grenzgebiet, ist es möglich, bei $\sqrt{c}$-Abszisse auf die erste Lösungswärme L_0 geradlinig zu extrapolieren. Es ergibt sich daraus der Wert für L_0 zu + 4244 cal/Mol KF. Damit kann man nunmehr für dieses Gebiet auf einfache Weise die Formel für die integrale Lösungswärme zu $L_c = L_0 - V_c = L_0 - \alpha\sqrt{c}$ aufstellen, wobei α eine experimentell bestimmte, aus den obigen Verdünnungswärmen zu entnehmende Konstante = + 283 cal darstellt. Die Konzentrationsangabe c bedeutet die in 100 Mol H_2O gelöste Salzmenge (in Mol).

Die entsprechende Formel für die differentiale Lösungswärme in diesem Grenzgebiet errechnet sich durch Differentiation der auf c-Mol bezogenen obigen Formel

$$\frac{\partial}{\partial c}(c \cdot L_c) = \frac{\partial}{\partial c}(c \cdot L_0 - cV_c) \text{ zu } \Delta_c = L_0 - \frac{3}{2} \cdot \alpha \cdot \sqrt{c} = 4244 - 424\sqrt{c}.$$

Für $c = 0{\cdot}052$ ergab sich $L_c = +4177$ und $\Delta_c = +4145$ cal/Mol KF, welche Werte in Fig. 3 mit eingetragen sind.

Für die Konzentrationen ausserhalb dieses Grenzgebietes, nämlich für $c > 0{\cdot}052$ bis 0·3706, wurden die differentialen Lösungswärmen unter Benutzung in geeigneten Abständen interpolierter Werte für L_c, wie früher angegeben, berechnet; siehe Tabelle 3, 1. Teil, Spalte 1 und 2.

Die den in Fig. 3 dargestellten Kurven der integralen und differentialen Lösungswärmen des KF entnommenen, bei runden Konzentrationen interpolierten Werte sind in Spalte 2 und 3 der Tabelle 5 wiedergegeben; in Spalte 6 finden sich die daraus in bekannter Weise[1]) berechneten Werte der differentialen Verdünnungswärmen Φ_c.

Die Genauigkeit der interpolierten Werte für L_c dürfte sich auf $\pm$ 5 cal belaufen, die für Δ_c im allgemeinen auf $\pm$ 10 cal, während der extrapolierte Wert der letzten Lösungswärme Δ_s etwa auf $\pm$ 15 cal genau angegeben werden kann. Die Fehlergrenze für Φ_c ist ganz von der Konzentration abhängig; sie dürfte etwa proportional dieser Konzentration bis auf $\pm$ 5 cal bei der Sättigungskonzentration ansteigen.

2. Kaliumfluoriddihydrat.

Zur Berechnung der integralen und differentialen Lösungswärmen des Hydrates kann man die für das Anhydrid gefundenen Werte mit

[1]) J. Wüst und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 166 (1925).

der einmal bestimmten Hydratationswärme H für den Vorgang $KF + 2H_2O = KF \cdot 2H_2O$ kombinieren.

Zu diesem Zwecke wurde unter Benutzung der eingangs beschriebenen, hierzu gebauten Einwurfsvorrichtung bei einer beliebigen Konzentration die integrale Lösungswärme des Hydrates bestimmt. Aus dieser und der für die gleiche Endkonzentration aus der Kurve (Fig. 3) entnommenen integralen Lösungswärme des Anhydrids, L_c, errechnet sich als Differenz $H = L_c$ (Anhydr.) $- L_c$ (Hydr.) die Hydratationswärme.

Die Ergebnisse zweier solcher Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Hydratationswärme $KF \rightarrow KF \cdot 2H_2O$.

	1. Versuch	2. Versuch
Angewandte Menge $KF \cdot 2H_2O$ (Gramm)	7·5782	8·9541
Menge des darin enthaltenen KF (Gramm)	4·677	5·527
Menge des darin enthaltenen H_2O (Gramm)	2·901	3·427
Wassereinwage (Gramm)	200·87	200·15
Gesamte Wassermenge nach dem Auflösen (Gramm)	203·77	203·58
Konzentration der erhaltenen Lösung (Mol KF/100 Mol H_2O)	0·7118	0·8418
Wasserwert (cal/Grad)	227·2	226·2
Korrigierte Temperaturdifferenz (Grad C)	− 0·6452	− 0·7677
Daraus berechnete integrale Lösungswärme L_c des $KF \cdot 2H_2O$ bei obiger Endkonzentration (cal/Mol)	− 1821	− 1826
Integrale Lösungswärme L_c von wasserfreiem KF bei gleicher Endkonzentration (cal/Mol)	+ 4092	+ 4086
Hydratationswärme $KF \rightarrow KF \cdot 2H_2O$ für 25° (cal/Mol KF)	+ 5913	+ 5911

Mittelwert: $H = +5912$ cal/Mol KF.

Schreibt man den zugrunde liegenden, interpolierten integralen Lösungswärmen L_c des Anhydrids eine Fehlergrenze von ± 5 cal, den gemessenen Werten L_c des Hydrates ebenfalls eine solche von ± 5 cal zu, dann ergibt sich die Unsicherheit des Mittelwertes der beiden gemessenen Hydratationswärmen H zu etwa ± 10 cal.

Mit derselben oben angegebenen Gleichung wurden nun aus den Lösungswärmen L_c des Anhydrids (Tabelle 5, Spalte 2) die in Spalte 4 zu findenden integralen Lösungswärmen L_c des Hydrates berechnet.

Die differentialen Lösungswärmen $\mathcal{A}_c$ desselben ergeben sich, wie leicht einzusehen, nach der Beziehung

$$\mathcal{A}_c \text{ (Hydr.)} = \mathcal{A}_c \text{ (Anhydr.)} + 2\,\Phi_c - H.$$

Diese Werte stehen in Spalte 5 der Tabelle 5.

Tabelle 5.

Interpolierte Lösungs- und Verdünnungswärmen des KF und $KF \cdot 2H_2O$ isotherm bei 25·00° C.

Konzentration Mol KF / 100 Mol H_2O	$KF = 58{\cdot}10$ g		$KF \cdot 2H_2O = 94{\cdot}13$ g		Φ_c cal/Mol H_2O
	L_c cal/Mol	Δ_c cal/Mol	L_c cal/Mol	Δ_c cal/Mol	
0	$L_0 = +4244$	$+4244$	$L_0 = -1668$	-1668	$+0{\cdot}0_0$
0·1	4153	4122	1759	1790	$0{\cdot}03_1$
0·2	4130	4090	1782	1822	$0{\cdot}08_0$
0·3	4114	4075	1798	1837	$0{\cdot}1_2$
0·5	4097	4063	1815	1849	$0{\cdot}1_7$
1·0	4078	4046	1834	1866	$0{\cdot}3_2$
1·5	4066	4031	1846	1880	$0{\cdot}5_2$
2·0	4057	4015	1855	1895	$0{\cdot}8_2$
2·5	4045	4001	1867	1909	$1{\cdot}1_0$
3·0	4036	3988	1876	1921	$1{\cdot}4_4$
4	4022	3968	1890	1940	$2{\cdot}1_6$
5	4010	3952	1902	1954	$2{\cdot}9_0$
6	3996	3897	1916	2003	$5{\cdot}9_4$
7	3974	3813	1938	2076	11·3
8	3948	3716	1964	2159	18·6
9	3917	3605	1995	2251	28·1
10	3878	3482	2034	2351	39·6
11	3838	3333	2074	2468	55·5
12	3788	3187	2124	2581	72·1
13	3736	3025	2176	2702	92·4
14	3682	2845	2230	2833	117
15	3617	2655	2295	2971	143
16	3554	2460	2358	3102	175
17	3484	2260	2428	3236	208
18	3410	2065	2502	3363	242
19	3333	1862	2579	3492	279
20	3253	1653	2659	3619	320
21	3172	1459	2740	3733	360
22	3095	1280	2817	3834	399
23	3010	1107	2902	3929	438
24	2922	944	2990	4018	475
25	2842	795	3070	4093	512
26	2760	662	3152	4160	545
27	2678	537	3234	4219	578
28	2602	425	3310	4267	610
29	2525	322	3387	4312	639
30	2450	230	3462	4350	666
$s = 30{\cdot}49$	$L_s = +2415$	$\Delta_s = +185$	$L_s = -3497$	$\Delta_s = -4367$	$\Phi_s = +680$

Entsprechend der in L_c, Δ_c einerseits und in H andererseits enthaltenen Unsicherheit, beläuft sich auch die Fehlergrenze der Lösungswärmen des Hydrates auf etwa $\pm$ 15 cal; die letzte Lösungswärme ist etwas ungenauer.

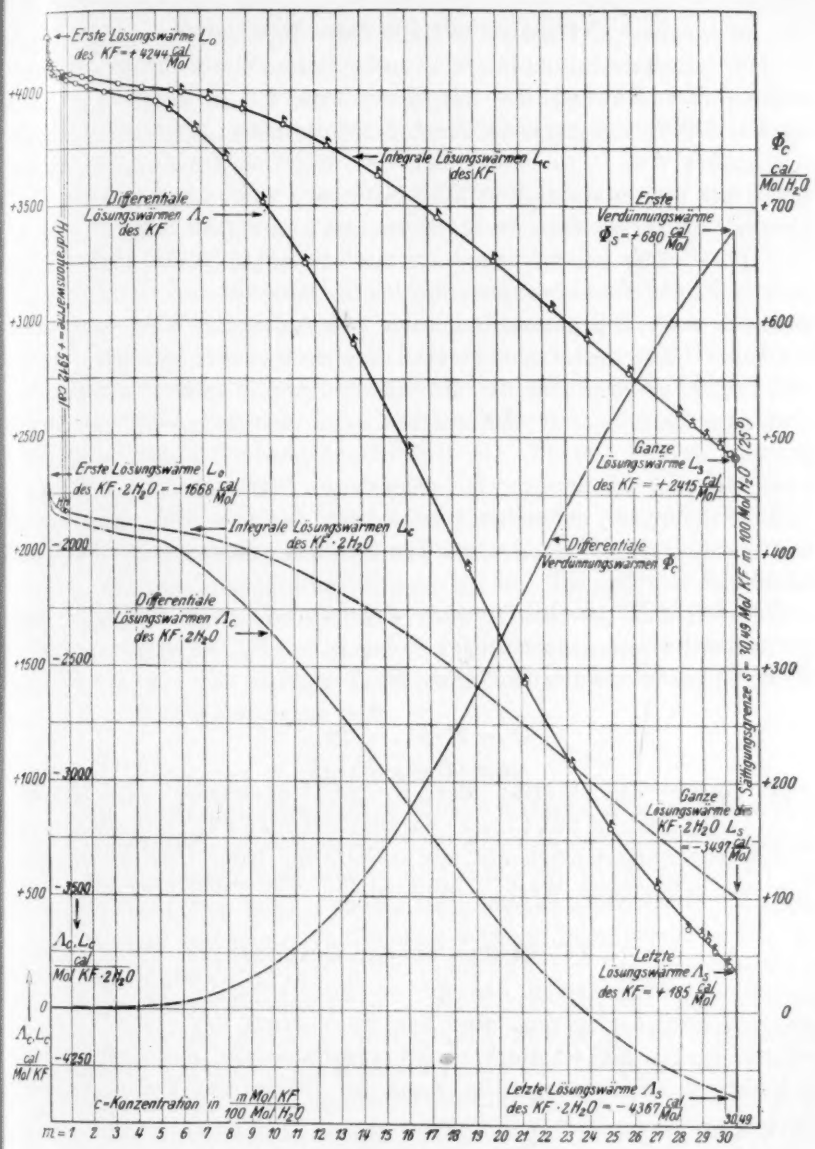


Fig. 3.

Lösungs- und Verdünnungswärmen von KF und $KF \cdot 2\,H_2O$, isotherm bei 25°[1]).

[1]) Die etwas stärkere Krümmung der Λ_c-Kurven bei $m = 5$ ist wohl nur als eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Ungenauigkeit anzusehen.

3. Vergleich mit früheren Messungen.

Die einzigen in der Literatur vorliegenden Werte für die Lösungswärmen des KF und $KF \cdot 2H_2O$ stammen von M. Guntz[1]). Leider ist der für 20° angegebene Wert der (integralen) Lösungswärme des Anhydrides von $L_c = +3600$ cal, der natürlich der Grössenordnung nach mit obigen Resultaten übereinstimmt, nicht zu genaueren Vergleichen zu verwenden, da die Konzentrationsangabe fehlt.

Das Gleiche gilt für den von demselben Autor für 20° angegebenen Wert der integralen Lösungswärme des Hydrates von $L_c = -1060$ cal[2]). Da aber wohl angenommen werden kann, dass die Konzentrationen für beide Fälle nicht sehr verschieden voneinander gewählt worden sind, so sollte eigentlich die als Differenz sich daraus ergebende Hydratationswärme von $+4660$ cal/Mol KF besser zum Vergleich herangezogen werden können. Der trotzdem vorhandene grosse Unterschied zwischen dem von uns bei 25° gemessenen Wert von $H = +5912$ cal und dem für 20° geltenden Guntzschen Wert $+4660$ kann durch den hierfür sicher zu kleinen Temperaturkoeffizienten nicht erklärt werden.

Auf Grund der im hiesigen Laboratorium von G. Stark ausgeführten Dampfdruckmessungen[3]) des $KF \cdot 2H_2O$ berechnet sich die Hydratationswärme des KF nach der Formel

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{F_1}{F_2}$$ [4])

und mittels des Wertes der Verdampfungswärme des Wassers $\lambda = -10{\cdot}6$ kcal für 25° C zu $+6{\cdot}2$ kcal/Mol $KF \cdot 2H_2O$, in genügender Übereinstimmung (besser als mit $+4660$ cal nach Guntz) mit dem von uns gefundenen Wert $+5912$ cal/Mol $KF \cdot 2$ Mol H_2O.

IV. Diskussion der Resultate.

Die Lösungswärmen des KF weichen erheblich von denen der anderen Kaliumhalogenide ab. Der Absolutwert der ersten Lösungswärme L_0 des KF ist stark positiv gegenüber den negativen Werten der übrigen Kaliumhalogenide. Auch der Verlauf der Kurven ist ganz

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **3**, 18 (1884).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **3**, 20 (1884).

[3]) Die uns freundlicherweise zur Verfügung gestellten Messergebnisse lauten:

$t =$	0°	14·83°	20·02°	24·88°	30·11° C.
$p =$	0·449	1·593	2·436	3·592	5·336 mm *Hg*.

[4]) P. C. F. Frowein, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 362 (1887).

verschieden. Während bei den übrigen Salzen, abgesehen vom Gebiete äusserster Verdünnung, negative Verdünnungswärmen auftreten, weist das Kaliumfluorid dafür durchwegs positive Werte auf, so dass die letzte Lösungswärme Δ_s des Anhydrides sogar um 4060 cal negativer liegt als die erste, L_0.

Offenbar viel näher steht das KF den Lithiumsalzen, mit denen es sowohl dem Vorzeichen der ersten Lösungswärme nach, als auch hinsichtlich des Verlaufs der Kurven grosse Ähnlichkeit aufweist. Der tiefere Grund hierfür liegt wohl darin, dass sowohl das Lithium in der Reihe der Alkalien als auch das Fluor in der Reihe der Halogene in der gleichen Richtung eine Sonderstellung einnimmt. Die wegen der stark positiven Hydratationswärme H ins negative Gebiet verschobenen Kurven der Lösungswärmen des Hydrates ändern an obigen Tatsachen nichts Wesentliches.

Wie besonders aus der graphischen Darstellung der Werte in Fig. 3 zu erkennen ist, verlaufen die beiden Kurven der integralen Lösungswärmen L_c des Anhydrides und des Hydrates natürlich parallel, während die der differentialen Lösungswärmen Δ_c von KF und von $KF \cdot 2\,H_2O$ mit steigender Konzentration sich in verschiedener Weise verändern.

Die letzte Lösungswärme des Hydrates, Δ_s, ist insofern von Bedeutung, als sie für den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit[1]) des $KF \cdot 2\,H_2O$ massgebend ist.

Zusammenfassung.

Nach eingehenden Versuchen über die Darstellung grösserer Mengen von reinstem, neutralem KF und $KF \cdot 2\,H_2O$ wurden die Lösungs- und Verdünnungswärmen der beiden Salze bei 25° C gemessen; und zwar wurden hierzu mit Ausnahme eines kleinen Konzentrationsgebietes experimentell bestimmte Verdünnungswärmen herangezogen. Die Hydratationswärme $KF \rightarrow KF \cdot 2\,H_2O$ ergab sich aus der Differenz zweier integraler Lösungswärmen zu $H = +\,5912$ cal/Mol KF. Durch Ergänzung mit den von E. Lange und G. Messner in grosser Verdünnung gemessenen Verdünnungswärmen konnten die Lösungswärmen bis in das Gebiet äusserster Verdünnung berechnet werden. Die erste Lösungswärme des Anhydrids L_0 wurde hieraus nach bekannten Beziehungen zu $+\,4244$ cal/Mol, die des Hydrates zu $-\,1668$ cal/Mol berechnet.

[1]) B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 58 (1889); J. H. van 't Hoff, M. van Deventer und E. van de Stadt, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 49 (1892). Vgl. auch die Zusammenstellung, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 163, 346 (1925), **118**, 129 (1925).

Die ganze Lösungswärme des Anhydrids beträgt $L_s = +2415$ cal/Mol, des Hydrates $L_s = -3497$ cal/Mol; die entsprechenden Werte der letzten Lösungswärme sind $\Delta_s = +185$ cal/Mol KF und $\Delta_s = -4367$ cal/Mol $KF \cdot 2\,H_2O$.

Es zeigte sich, dass sich die Lösungswärmen des KF von denen der anderen Kaliumhalogenide sowohl dem Vorzeichen nach, als auch, mit Ausnahme des Gebietes sehr grosser Verdünnung, hinsichtlich des Kurvenverlaufs wesentlich unterscheiden, während sie mit denen von $LiCl$ und $LiBr$ grosse Ähnlichkeit aufweisen.

Die Konzentration der bei 25° C gesättigten Lösung wurde zu 49·58 g KF/100 g Lösung = 30·49 Mol KF/100 Mol H_2O gefunden.

Bei der Durchführung der vorliegenden Messungen hatten wir uns des dauernden Interesses von Herrn Prof. Dr. K. Fajans zu erfreuen. Wir gestatten uns, dafür, und für die Überlassung der Mittel des Laboratoriums unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner wurde die Arbeit dankenswerterweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Kompensationsapparat, Platingefässe) und von dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik (Spiegelgalvanometer) unterstützt.

München, Chem. Laboratorium d. Bayer. Akad. d. Wiss. Physik.-Chem. Abtlg.
Juli 1927.

Bücherschau.

Abhandlung über die bewegende Kraft der Wärme von E. Clapeyron. Übersetzt und herausgegeben von K. Schreber. Ostwalds Klassiker Nr. 216. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926. Preis M. 3.20.

Clapeyrons Namen kennt jeder physikalische Chemiker, seine Schriften hat aber unter hundert kaum einer gelesen. Das vorliegende Heft macht diese nun der Allgemeinheit zugänglich. Es enthält die sorgfältig ausgeführte Übersetzung der Abhandlung, welche 1834 in Band 14 des Journal de l'École Polytechnique und 1843 in mangelhafter Wiedergabe in Poggendorffs Annalen erschienen ist und, wie bekannt, die Gedanken Carnots in leicht verständlicher Weise darstellt, und in der auch die berühmte phasentheoretische Fundamentalformel „von Clausius-Clapeyron" abgeleitet wird.

Der Herausgeber hat in wertvollen Anmerkungen die wichtigsten Stellen hervorgehoben und erläutert. *C. D.*

Thermodynamique et Chimie. D'après la deuxième édition de l'ouvrage de Pierre Duhem. Von A. Boutaric. 651 Seiten. Librairie scientifique J. Hermann, Paris 1926.

Pierre Duhems thermodynamische Schriften sind ausserhalb Frankreichs nicht so bekannt geworden wie es ihrer Bedeutung zukommt. Unter anderem mag der Umstand daran schuld sein, dass Duhems Lehre von den „falschen Gleichgewichten" durch die seiner Zeit von ihm benutzten Experimente, welche sich bekanntlich bald als unrichtig erwiesen, diskreditiert worden ist.

Die vorliegende Neubearbeitung ist der Entwicklung entsprechend erweitert worden und berücksichtigt, wenn auch kurz, neue Ergebnisse der reinen Thermodynamik, wie das Theorem von Nernst. An der Duhemschen Lehre vom falschen Gleichgewichte hat der Bearbeiter festgehalten. Leider hat er dabei eine verfehlte Kritik gegen die Arbeiten von Bodenstein eingefügt, der, wie bekannt, die Unzulänglichkeit der Untersuchungen von Pélabon und Hélier nachgewiesen hat. *C. D.*

Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen von G. N. Lewis und M. Randall. Übersetzt und mit Zusätzen und Anmerkungen versehen von Otto Redlich. 598 Seiten mit 64 Textabbildungen. Julius Springer, Wien 1927. Preis geb. M. 45.—.

Das seiner Zeit hier (**119**, 142) angezeigte vortreffliche Buch, dem eine weite Verbreitung auch bei uns gewünscht wurde, erscheint jetzt in deutscher Ausgabe und wird sich nun wohl trotz des hohen Preises, der die Anschaffung für Studierende fast unmöglich macht, noch mehr Freunde gewinnen.

Die Übersetzung ist sorgfältig und sauber ausgeführt. Gegenüber dem Original ist das Werk durch zwei von Herrn Redlich verfasste neue Kapitel erweitert, in denen die seit 1923 erfolgte Entwicklung der neuen Theorie der Elektrolyte und Untersuchungen über das Problem der „Nullpunktsenergie" behandelt werden. *C. D.*

Handbuch der Physik. Unter redaktioneller Mitwirkung von R. Grammel, F. Henning, H. Konen, H. Thirring, F. Trendelenburg, W. Westphal herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel. Band IX: Theorien der Wärme. Bearbeitet von K. Bennewitz, A. Byk, F. Henning, K. F. Herzfeld, G. Jaeger, W. Jaeger, A. Landé, A. Smekal. Redigiert von F. Henning. VIII + 616 Seiten mit 61 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1926. M. 46.50, geb. M. 49.20.

Mit dem vorliegenden Bande „Theorien der Wärme" ist die Behandlung der Wärme im Handbuch der Physik abgeschlossen (vgl. die früheren Besprechungen von Bd. 10 und 11 in dieser Zeitschrift). Zunächst findet in ihm die „Klassische Thermodynamik" durch K. F. Herzfeld eine besonders klare und exakte Darstellung. Ich könnte an ihr nur das eine aussetzen, dass die Literaturangaben teilweise recht knapp ausgefallen sind. (So findet sich Planck nur an einer Stelle zitiert. Seine Bücher und Vorträge sind nirgends erwähnt.) Nernsts III. Hauptsatz wird von Bennewitz nach allen Seiten gründlich behandelt. Eine sehr schöne und abgerundete Darstellung der statistischen und molekularen Theorie der Wärme hat A. Smekal geliefert, so reichhaltig und erschöpfend, dass es zum Zwecke dieses Referates ganz unmöglich erscheint, sie voll zu würdigen. Sehr begrüssenswert erscheint es, dass Caratheodorys axiomatische Begründung der Thermodynamik, die breiteren Kreisen wohl erst durch Borns Artikel in der Physikalischen Zeitschrift vor einigen Jahren näher gebracht wurde, jetzt hier durch Landé in einem eigenen Artikel behandelt wird. Die Quantentheorie kommt ausführlich zu Wort in A. Byks Artikel: Quantentheorie der molaren thermodynamischen Zustandsgrössen, mit — entsprechend den eigenen Untersuchungen des Verfassers — besonders ausführlicher Behandlung der Beziehungen zum Theorem der übereinstimmenden Zustände. Die kinetische Gastheorie ist von G. Jaeger als berufenem Vertreter bearbeitet, einschliesslich der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, in engster Anlehnung an die eigenen fundamentalen Arbeiten des Verfassers.

Haben sich so die hauptsächlichen Teile des Bandes vorwiegend auf theoretischem Boden gehalten, so kommt in den beiden letzten auch das Experiment wieder zum Wort: zunächst in einer Abhandlung von W. Jaeger über „die Erzeugung von Wärme aus anderen Energieformen", die zuerst eine ausführliche Behandlung des mechanischen und elektrischen Wärmeäquivalents bringt und anschliessend die Umsetzung anderer Energien in Wärme bespricht. Den Schluss des inhaltreichen Bandes bildet die „Temperaturmessung" von Henning, in der systematisch und mit vielen praktisch wertvollen Hinweisen des Fachmanns dieses in fast alle Gebiete der experimentierenden Physik und Chemie hineinreichende Kapitel eine mustergültige Darstellung gefunden hat.

Wieder ein reicher Band, dem allgemeinste Verbreitung sicher ist. *L. Schiller.*

Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter herausgegeben von Georg Gehlhoff. Zweiter Band. Optik, Elektrik. XX + 759 Seiten mit 761 Abbildungen im Text. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1926. Geh. M. 45.—, geb. 48.—.

Dem vor längerer Zeit erschienenen und auch an dieser Stelle besprochenen ersten Band des von Gehlhoff herausgegebenen Lehrbuchs der Technischen Physik, enthaltend Masse und Messen, Mechanik, Akustik und Thermodynamik, folgt jetzt der zweite und letzte mit Optik und Elektrik. (Die Neuprägung „Elektrik" ist wegen der Kürze wohl hinzunehmen!) Nach dem Umfang (760 von im ganzen 1145 Seiten) liegt der Schwerpunkt des ganzen Werkes in diesem zweiten Band. Das mag seine gute Berechtigung

in der historischen Entwicklung insofern haben, als der Physiker in der optischen und elektrischen Technik schon seit längerer Zeit tätig ist, während er in die anderen Gebiete erst allmählich eindringt.

Um einen Überblick über den reichen Inhalt zu geben, an dem eine grössere Zahl von in der Technik tätigen Mitarbeitern beteiligt sind, seien die einzelnen Abschnitte aufgeführt:

A. Optik. 1. H. Erfle†, Die geometrische Optik und die optischen Instrumente. 2. Hans Schulz, Interferenz, Beugung, Polarisation, Doppelbrechung. 3. E. Gehrcke, Technische Spektralanalyse. 4. Hans Schulz, Physiologische Optik. 5. Georg Gehlhoff, Lichttechnik.

B. Elektrik. 1. W. O. Schumann, Elektrostatik, Hochspannung, Isolation. 2. W. O. Schumann, Induktivität. 3. Robert Jaeger, Magnetismus. 4. Robert Jaeger, Elektrische Einheiten. 5. Georg Keinath, Elektrische Messgeräte. 6. Ulfilas Meyer, Fernsprech- und Telegraphentechnik. 7. W. O. Schumann, Elektrische Maschinen. 8. W. O. Schumann, Überspannungen, Schalter, Anlagen. 9. Eugen Nesper, Radiotelegraphie und -Telephonie. 10. G. Gehlhoff und R. Seeliger, Gasentladungen. 11. Friedrich Bergter†, Hochvakuum. 12. O. Berg und K. W. Hausser, Röntgentechnik.

Alles in allem genommen, muss man sagen, dass der vorliegende Band eine erhebliche Bereicherung unserer auf Anwendung gerichteten physikalischen Literatur darstellt. Teilweise ist die Darstellung geradezu vorzüglich, so z. B. die der Röntgentechnik. Wie es bei einem neuen Unternehmen dieser Art nicht anders sein kann, werden gewisse Ausgleiche in der Breite erst bei einer zweiten Auflage möglich sein. Dafür seien einige Hinweise gestattet. Dafür, dass der technische Physiker im allgemeinen in der Starkstromtechnik weniger tätig ist, erscheint diese reichlich breit behandelt. 15 Seiten magnetischer Messmethoden stehen nur 4 Seiten über elektrische Messmethoden gegenüber. Dem Thermoelement als Temperaturmesser möchten wir mehr als ein paar Zeilen gönnen. Die Elektronenröhre ist für ein Lehrbuch der technischen Physik in Anbetracht ihrer heutigen Bedeutung geradezu stiefmütterlich behandelt. Die photographische Technik (abgesehen vom Objektiv) und Kinematographie fehlen ganz.

Von diesen kleinen Ausstellungen abgesehen aber wollen wir uns freuen, dass wir jetzt ein so schönes Lehrbuch der technischen Physik besitzen und ihm als Basis für weiteren Ausbau ein starkes deutsches Wirtschaftsleben wünschen. *L. Schiller.*

Eingegangene Bücher.

Der metallische Werkstoff. Band III: Hughes, Modernes elektrolytisches Überziehen. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Brosch. M. 14.—, geb. M. 15.—.

Doelter, C. und Leitmeier, H., Handbuch der Mineralchemie IV/9, Bogen 21—30. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 8.—.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Band 19, Heft 2. Remy, Heinrich, Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. (Gebr. Borntraeger, Berlin.) M. 5.60.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 2, Wasserstoff. 8. Auflage. (Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin.)

Handbuch der Werkkräfte. Band III: König, Ernst, Elastizität und Festigkeit. (Joh. Ambr. Barth, Leipzig.) Brosch. M. 10.—. geb. M. 12.—.

Henle, Dr. Franz Wilh., Anleitung für das organisch-chemische Praktikum. 2. Aufl. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Brosch. M. 12.—, geb. M. 14.—.

Liesegang, Dr. Ralph. Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 11. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 5.—.

Liesegang, Dr. Ralph. Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 12. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 5.—.

Liesegang, Dr. Ralph. Ed., Kolloidchemische Technologie, Lieferung 13. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 5.—.

Lowry, Prof. T. M. and Sir John Russell. The scientific work of the late Spencer Pickering, F. R. S. (Harrison & Sons, Ltd., Martin's Lane, London WC 2.)

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 218, Petrow, Reynolds, Sommerfeld, Michell: Hydrodynamische Theorie der Schmiermittelreibung. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Kart. M. 9.60.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 220, Kleomedes: Die Kreisbewegung der Gestirne. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.) Kart. M. 4.20.

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 34. A Description. 6 d.

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 35. Rainford, H. and Wheeler, R. V. Flame-Proof electrical Apparatus for use in Coal Mines (Majesty's Staticnery Office, London).

Sauer, Dr. E., Leim und Gelatine. (Sonderdruck aus der Kolloidchemischen Technologie. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Brosch. M. 3.—.

Tolman, Richard C. Statistical Mechanics with applications to Physics and Chemistry. (Book Department the Chemical Catalog Co., New York.)

Waals, Dr. J. D. v. d., Lehrbuch der Thermostatik, bearbeitet von Prof. Dr. Ph. Kohnstamm. I. Teil. (Joh. Ambr. Barth, Leipzig.) Brosch. M. 22.—, geb. M. 24.

Über den Einfluss der Kapillaraktivität bei der Kataphorese und der Koagulation.

Von

H. Freundlich und **George V. Slottman.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 27.)

Es ist bekannt, dass ein enger Zusammenhang besteht zwischen der Koagulation eines hydrophoben Sols und der Erniedrigung des ζ-Potentials seiner Teilchen. Man erklärt dies damit, dass die Koagulation erst eintritt, wenn das ζ-Potential der Teilchen unterhalb eines bestimmten kritischen Wertes gesunken ist. Es sind also die sogenannten Koagulationswerte (abgekürzt Ko.W.), d. h. die Konzentrationen vergleichbarer Koagulationsgrade, nichts anderes als Konzentrationen, die einer bestimmten Erniedrigung des ζ-Potentials entsprechen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Freundlich und Zeh[1]) wurde gezeigt, wie weitgehend der Parallelismus zwischen Koagulationswert und Erniedrigung des ζ-Potentials ist, wenn man Ionen verschiedener Wertigkeit vergleicht. Es wurde namentlich das Verhalten des As_2S_3-Sols gegenüber verschiedenen komplexen Kobaltionen untersucht; von diesen konnte angenommen werden, dass sie nahezu gleich stark adsorbiert würden. Nun schien es lohnend, als Gegenstück einen Fall zu prüfen, bei dem die Wertigkeit gleich ist, die Adsorbierbarkeit in charakteristischer Weise verschieden. Bekanntlich gilt für organische Stoffe, die zu einer homologen Reihe gehören, die sogenannte Traubesche Regel[2]). Sie besagt, dass die gleiche Adsorbierbarkeit und allgemein die gleiche Kapillaraktivität für einen Stoff einer solchen Reihe bei einer Konzentration erreicht wird, die etwa dreimal grösser ist als die Konzentration für den um eine CH_2-Gruppe reicheren Stoff. Diese Regel gilt im allgemeinen für Nichtelektrolyte und schwache Elektro-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 65 (1925).

[2]) Siehe Traube, Lieb. Ann. **265**, 27 (1891).

lyte. Aber Rehbinder[1]) hat schon nachgewiesen, dass stark dissoziierte Aminsalze kapillaraktiv sein können, und Freundlich und Fräulein Birstein[2]) konnten zeigen, dass sich diese Salze — NH_4Cl, $NH_3(C_2H_5)Cl$ bis $N(C_2H_5)_4Cl$ — bei der Koagulation eines As_2S_3-Sols in einer Folge ordnen, die weitgehend der Traubeschen Regel gleicht. Übrigens hatte schon vorher Frumkin[3]) für diese Salze das gleiche bei der Beeinflussung des Oberflächenpotentials ihrer wässerigen Lösungen gegen Luft nachgewiesen. Der Plan der nachfolgenden Arbeit war, die Untersuchungen von Freundlich und Fräulein Birstein zu erweitern und zu prüfen, ob bei diesen Salzen auch der Parallelismus zwischen Koagulation und Erniedrigung des ζ-Potentials erhalten bleibt. Es sollte, wenn möglich, auch die Zahl der untersuchten Beispiele vermehrt werden.

Messungen am As_2S_3-Sol.

Wie bei den Versuchen von Freundlich und Zeh bestimmten wir einmal die Ko.W. mit den zu untersuchenden Salzen und massen ferner die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (abgekürzt: k.W. G.) der Teilchen dieses Sols bei verschiedenen Konzentrationen derselben Salze. Aus diesen letzteren Versuchen konnte man dann die Konzentrationen bestimmen, die die gleiche Erniedrigung des ζ-Potentials hervorrufen.

Versuchsanordnung.

Wir benutzten in erster Linie wiederum das As_2S_3-Sol, das nach dem Verfahren von Freundlich und Nathansohn[4]) bereitet wurde. Es hatte einen Gehalt von 0·880 g oder 3·58 Millimol im Liter, war nur schwach getrübt und wurde nach dreimonatlichem Stehen benutzt. Die Salze NH_4Cl, $(C_2H_5)NH_3Cl$, $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, $(C_2H_5)_3NHCl$, $(C_2H_5)_4NCl$ wurden von Kahlbaum bezogen.

Das ζ-Potential ermittelten wir nach dem makroskopischen Verfahren von Burton[5]). Bei diesem verfolgt man die Kataphorese in einem U-Rohr, das zum grössten Teil mit dem Sol gefüllt ist. Der obere Teil der beiden Schenkel enthält eine Elektrolytlösuug von der gleichen Leitfähigkeit wie die des Sols. Beim Verwenden von Platinelektroden entstehen, wie Mukherjee[6]) zeigte, Störungen, die auf einer Änderung des Potentialgefälles in der Nähe der Elektroden beruhen. Diese rührt wiederum von einer Änderung der Elektrolytkonzentration in der Nähe der Elektroden her. Wir versuchten, diese Fehlerquellen zu beseitigen, indem wir nicht polarisierbare Elektroden (Cu, $CuSO_4$) benutzten. Bei gleicher Leitfähigkeit des As_2S_3-Sols und der überschichteten Flüssigkeit wanderte das Sol gleichmässig in beiden Richtungen mit derselben Geschwindigkeit.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **111**, 447 (1924).
[2]) Kolloidchem. Beih. **22**, 95 (1926).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 190 (1924).
[4]) Kolloidzeitschr. **28**, 258 (1921).
[5]) Phil. Mag. [6] **11**, 440 (1906).
[6]) Proc. Roy. Soc. A. **103**, 107 (1923).

Die zum Überschichten des Sols verwendete Flüssigkeit war eine verdünnte *HCl*-Lösung. Die zur Herabsetzung des ζ-Potentials zugefügten Salze wurden in gleichen Konzentrationen dem Sol und der überschichteten Flüssigkeit zugesetzt. Das benutzte U-Rohr war in der von Coehn vorgeschlagenen Form gebaut und entsprach weitgehend der Fig. 2 auf S. 71 der eben erwähnten Arbeit von Freundlich und Zeh. Ein Unterschied bestand in folgendem: Die Schenkel des U-Rohres waren oben doppelt U-förmig umgebogen. Die Elektroden tauchten in kleine Erlenmeyer und waren durch heberförmige, mit einem *NaCl*-haltigen Agargel gefüllte Röhrchen mit dem U-Rohr verbunden. Die Konzentration der *NaCl*-Lösung war so hoch, dass der Widerstand der Röhren neben dem der Flüssigkeit vernachlässigt werden konnte. Durch diese Anordnung war jede Vermischung der in der Nähe der Elektroden befindlichen Flüssigkeit mit dem Sol ausgeschlossen.

Es wurden 8 cm³ Sol mit 2 cm³ destilliertem Wasser oder derselben Menge der Salzlösung in einem Becherglase gemischt. Von der zur Überschichtung des Sols benutzten *HCl*-Lösung vermengten wir 20 cm³ mit 5 cm³ der Salzlösungen. Der Apparat wurde mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser nachgespült. Das Sol wurde dann durch den Trichter in beide Schenkel gebracht und die grossen Hähne geschlossen. Man spülte dann den oberen Teil der Sckenkel und füllte ihn mit der zur Überschichtung benutzten Flüssigkeit. Darauf wurde der Apparat in einen Thermostat bei 20° C aufgehängt, die Agarröhren angebracht und die grossen Hähne geöffnet. Wir verwendeten eine Spannung von ungefähr 120 Volt, die ziemlich konstant während der Dauer des Versuchs blieb und die mit einem Voltmeter gemessen wurde. Wegen der hellgelben Farbe des As_2S_3-Sols konnte eine Genauigkeit von mehr als 0·2 mm beim Ablesen des Standes des Sols in den Schenkeln nicht erzielt werden.

Man berechnete das ζ-Potential aus der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit nach der Formel $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{HD}$, die von Debye und Hückel[1]) für Sole mit kugeligen Teilchen abgeleitet wurde. Das As_2S_3-Teilchen darf als kugelförmig angesehen werden[2]). Für die in der Formel vorkommenden Grössen η, die Zähigkeit, und D, die Dielektrizitätskonstante, wurden wegen der grossen Verdünnung der Lösungen die Werte für reines Wasser benutzt. Um die Länge des Rohres zu bestimmen, füllten wir den Apparat mit $^1/_{10}$ norm. *NaCl*-Lösung und bestimmten den Widerstand zwischen verschiedenen Punkten im graduierten Teil der Schenkel. Aus diesen Messungen ergab sich die äquivalente Länge des Rohres zwischen den Elektroden zu 40·0 + 0·5 cm.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind vollständig in Fig. 1 wiedergegeben und zwar bezieht sich Kurve I auf NH_4Cl, II auf $(C_2H_5)NH_3Cl$, III auf $(C_2H_5)_2NH_2Cl$, IV auf $(C_2H_5)_3NHCl$ und V auf $(C_2H_5)_4NCl$. Tabelle 1 und 2 enthalten die Zahlen für die beiden Salze $(C_2H_5)NH_3Cl$ und $(C_2H_5)_3NHCl$. Die Elektrolytkonzentrationen sind in Mikromol im Liter angegeben, die zugehörigen k.W.G. in cm/sec bei 1 Volt/cm Potentialgefälle, und die aus der Formel berechneten ζ-Potentiale in Millivolt.

[1]) Physik. Zeitschr. **25**, 49 (1924). Die Formel wurde benutzt, obwohl neuerdings gewisse Bedenken gegen ihre Berechtigung aufgetreten sind [siehe Freundlich und Abramson, Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 25 (1927)].

[2]) Diesselhorst und Freundlich, Physik. Zeitschr. **17**, 117 (1916).

Tabelle 1. Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $(C_2H_5)NH_3Cl$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ (10^{-4}) in cm/sec für 1 Volt/cm	ζ in Millivolt
0	6·55	—127·5
250	6·03	—117·5
500	5·53	—108·0
750	5·31	—103·5
1000	5·00	— 97·5
2000	4·67	— 91·0
3000	4·37	— 85·2
4000	4·03	— 78·2

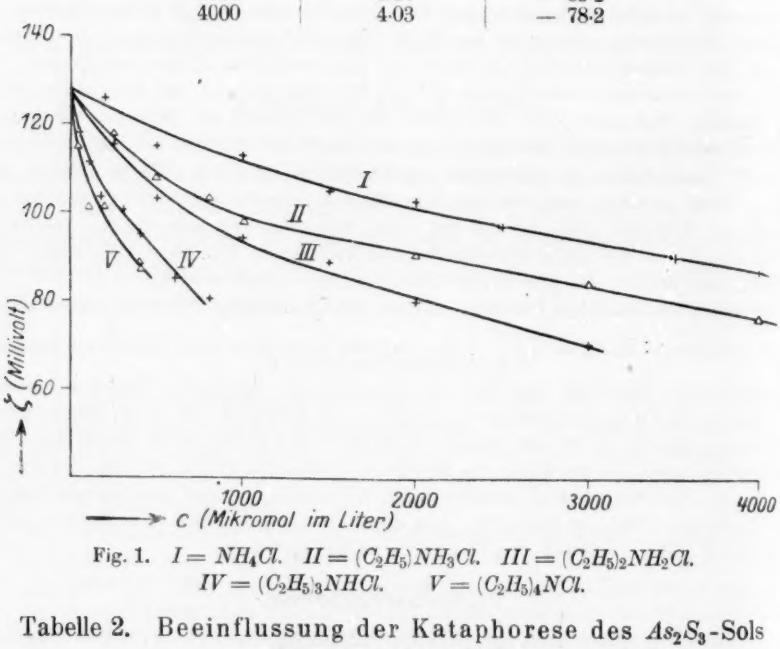


Fig. 1. $I = NH_4Cl$. $II = (C_2H_5)NH_3Cl$. $III = (C_2H_5)_2NH_2Cl$. $IV = (C_2H_5)_3NHCl$. $V = (C_2H_5)_4NCl$.

Tabelle 2. Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $(C_2H_5)_3NHCl$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ (10^{-4}) in cm/sec für 1 Volt/cm	ζ in Millivolt
0	6·40	—125·0
50	6·03	—117·5
100	5·72	—111·5
150	5·25	—102·5
300	5·17	—101·0
400	4·88	— 95·2
600	4·37	— 85·2
800	4·13	— 80·8

Die Ergebnisse werden übrigens recht anschaulich, wenn man sie in ähnlicher Weise darstellt, wie dies gelegentlich zur Darstellung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration geschehen ist[1]). Trägt man die Werte von $\Delta\zeta$ und c in ein logarithmisches Diagramm ein, so erhält man in erster Annäherung Graden, die zueinander parallel sind. Es gilt also $\Delta\zeta = sc^{\frac{1}{n}}$. Freilich zeigen alle diese Graden eine deutlich konkave Krümmung zur $\lg c$-Achse, so dass die Formel nur als eine Annäherung anzusehen ist.

Mit einem As_2S_3-Sol vom Gehalt 0·465 g = 1·89 Millimol im Liter, das eine hellgelbe Farbe besass und bei dem eine Trübung durch Elektrolytzusatz sehr genau zu sehen war, wurden die Koagulationswerte für die Salze NH_4Cl und $NH_3(C_2H_5)Cl$ bis $N(C_2H_5)_4Cl$ bestimmt. Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass 2 cm³ des Sols mit 2 cm³ der Elektrolytlösung vermischt und nach 10 Minuten die Trübungswerte festgestellt wurden. In dieser Weise konnte der Ko.W. mit einer Genauigkeit von 2 bis 3% bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe finden sich in Tabelle 3; es ist γ die Konzentration in Millimol, die gerade eine Trübung hervorruft und ν das Verhältnis $\frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$.

Um die Beziehung zwischen der Koagulation und der Erniedrigung des ζ-Potentials zu prüfen, sollen jetzt die γ-Werte mit den Konzentrationen $\mathfrak{C}$ verglichen werden, die bei den kataphoretischen Versuchen die gleiche Erniedrigung des ζ-Potentials bedingen. Die $\mathfrak{C}$-Werte wurden so gewählt, dass das entsprechende Potential einen möglichst niedrigen Wert hatte, damit alle Kurven noch geschnitten wurden; denn die

Tabelle 3. Einfluss verschiedener Aminsalze auf das Potential eines As_2S_3-Sols.

	$\mathfrak{C}$ in Millimol im Liter, für $\zeta = 88{\cdot}3$ Millivolt	$\nu = \frac{\mathfrak{C}_n}{\mathfrak{C}_{n+1}}$	γ in Millimol im Liter	$\nu = \frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$
NH_4Cl	4400	—	51	—
$(C_2H_5)NH_3Cl$	2760	1·6	17·5	3·0
$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	1530	1·8	5·3	3·3
$(C_2H_5)_3NHCl$	580	2·6	1·5	3·5
$(C_2H_5)_4NCl$.	420	1·4	0·85	1·8
Mittelwert ohne $(C_2H_5)_4NCl$:		2·0		3·3

[1]) Siehe Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 91 (1923).

Koagulationswerte beziehen sich auf ein niedrigeres Potential als es bei den kataphoretischen Messungen erreicht werden kann. In Tabelle 3 finden sich ausser den γ-Werten auch noch die $\mathfrak{C}$-Werte für ein ζ-Potential gleich 88·3.

Bildet man die Quotienten $\nu = \frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$ und $\nu = \frac{\mathfrak{C}_n}{\mathfrak{C}_{n+1}}$, so ist eine regelmässige Abnahme der γ- bzw. $\mathfrak{C}$-Werte mit der Einführung jeder neuen CH_2-Gruppe unverkennbar. Lassen wir zunächst die Werte für $(C_2H_5)_4NCl$ weg, so ergibt sich $\nu = \frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$ im Mittel zu 3·3, und $\nu = \frac{\mathfrak{C}_n}{\mathfrak{C}_{n+1}}$ im Mittel zu 2·0. Die Werte sind freilich erheblich kleiner als man es nach der Traubeschen Regel in der gewöhnlichen Form erwarten würde; denn da eine einzige neue CH_2-Gruppe eine Abnahme der Konzentration um das Dreifache bedingt, sollte eine C_2H_5-Gruppe eine um das $(3)^2$fache hervorrufen. Immerhin ist der Parallelismus im Verhalten der γ- und $\mathfrak{C}$-Werte wohl unverkennbar.

Um zu prüfen, welchen Einfluss die Vermehrung der CH_2-Gruppen auf die Koagulation ausübt, wurden mit demselben As_2S_3-Sol Versuche mit Methyl- und Propylaminsalzen ausgeführt. Es ergab sich eine gewisse Schwierigkeit, weil bei den merklich kapillaraktiven Propylsalzen die Flüssigkeit beim Schütteln etwas schäumte. Es empfiehlt sich deshalb, das Sol zur Elektrolytlösung zuzugeben und nicht umgekehrt zu verfahren. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

Man sieht aus Tabelle 4, dass die Vermehrung der CH_2-Gruppen in jeder Richtung eine entsprechende Abnahme der Konzentration bedingt; der gefundene Mittelwert von 1·8 ist aber durchweg kleiner als der Wert von 3[1]), dem man sonst für die Traubesche Regel begegnet, folgt aber insofern durchaus dem bei der Traubeschen Regel gefundenen Verhalten, als auch hier der Zunahme der CH_2-Gruppen in einer arithmetrischen Reihe eine Zunahme des Traubeschen Koeffizienten ν in einer geometrischen Reihe entspricht. In der Tabelle 5 finden sich die Mittelwerte von ν für die Zunahme um ein, zwei und drei CH_2-Gruppen. Sie stimmen einigermassen mit den Grössen $1{\cdot}84^2$ bzw. $1{\cdot}84^3$ überein, die in Tabelle 5 unter ν (ber.) angeführt sind.

[1]) Es ist auffallend, dass der Wert von ν, wie er hier gefunden wird, ungefähr gleich der Wurzel aus 3·3 ist, wo 3·3 als häufigster Wert in der Traubeschen Regel angenommen wird; das entspräche unter den Annahmen der Langmuirschen Theorie der halben Arbeit, um ein Molekül aus dem Inneren in die Oberfläche zu bringen.

Tabelle 4. Koagulationswerte eines As_2S_3-Sols mit verschiedenen Aminsalzen.

Einführung einer CH_2-Gruppe.

	γ	ν		γ	ν
NH_4Cl	51	—	NH_4Cl	51	—
CH_3NH_3Cl	30	1·70	CH_3NH_3Cl	30	1·70
$C_2H_5NH_3Cl$.	17·5	1·71	$(CH_3)_2NH_2Cl$	14·5	2·06
$C_3H_7NH_3Cl$.	9·8	1·79	$(CH_3)_3NHCl$	6·9	2·10
			$(CH_3)_4NCl$	4·8	1·44
	Mittelwert:	1·73		Mittelwert ohne $(CH_3)_4NCl$:	1·95

Einführung zweier CH_2-Gruppen.

	γ	ν		γ	ν
NH_4Cl	51	—	NH_4Cl	51	—
$(C_2H_5)NH_3Cl$	17·5	3·0	$(CH_3)_2NH_2Cl$	14·5	3·5
$(C_2H_5)_2NH_2Cl$ . . .	5·3	3·3	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$ . . .	5·3	2·75
$(C_2H_5)_3NHCl$	1·5	3·5	$(C_3H_7)_2NH_2Cl$ . . .	2·3	2·3
$(C_2H_5)_4NCl$	0·85	1·8			
Mittelwert ohne $(C_2H_5)_4NCl$:		3·3		Mittelwert:	2·85

Einführung dreier CH_2-Gruppen.

	γ	ν		γ	ν
NH_4Cl	51	—	NH_4Cl	51	—
$(C_3H_7)NH_3Cl$	9·8	5·2	$(CH_3)_3NHCl$	6·9	7·4
$(C_3H_7)_2NH_2Cl$ . . .	2·3	4·3	$(C_2H_5)_3NHCl$	1·5	4·6
$(C_3H_7)_3NHCl$	0·34	6·8	$(C_3H_7)_3NHCl$	0·34	4·4
$(C_3H_7)_4NCl$	0·155	2·2			
Mittelwert ohne $(C_2H_7)_4NCl$:		5·5		Mittelwert:	5·5

Tabelle 5.

Verhalten der ν-Werte bei der Einführung von CH_2-Gruppen.

Zahl der CH_2-Gruppen	ν (beob.)	ν (ber.)
1	1·84	1·84
2	3·08	3·38
3	5·50	6·11

Der Erklärung bedürftig ist noch das Verhalten der Tetraaminsalze. Bei unseren Versuchen schliessen sie sich im Grunde dem Verhalten der anderen Aminsalze an, wenn auch der Traubesche Koeffizient

regelmässig kleiner ist, als bei den anderen Salzen. Man erklärt die Traubesche Regel bei diesen Salzen nach Langmuir[1]) damit, dass die organischen Gruppen vom Wasser abgekehrt, der hydrophoben Oberfläche des festen Stoffes zugekehrt liegen, während das N-Atom mit dem Anion in das Wasser hineinragt. Aus unseren Versuchen möchte man folgern, dass dies nicht bloss für die Aminsalze mit 1, 2 und 3 organischen Radikalen zutrifft, sondern auch für die Tetrasalze; auch das Tetraammoniumion wäre also unsymmetrisch gebaut[2]). Es steht dies in gewissem Widerspruch mit Erfahrungen von Frumkin[3]). Er bestimmte nach einem Verfahren, das hier nicht näher ausgeführt werden kann, das ε-Potential an der Oberfläche wässeriger Aminsalzlösungen gegen Luft. — Die Salze bedingen eine positive Aufladung. — Vergleicht man Konzentrationen, die einer Aufladung von 125 Millivolt entsprechen, so erhält man die in Tabelle 6 angegebenen Werte.

Tabelle 6.

Einfluss verschiedener Aminsalze auf das Oberflächenpotential wässeriger Lösungen (nach Versuchen von Frumkin).

	c	$\nu = \frac{c_n}{c_{n+1}}$
$C_2H_5NH_3Cl$ . .	2·2	—
$(C_2H_5)_2NH_2\frac{SO_4}{2}$	0·57	3·7
$(C_2H_5)_3NHCl$ . .	0·275	2·1
$(C_2H_5)_4NCl$ . . .	0·34	0·81

Wie man sieht, weicht der ν-Wert für das Mono- bis Trisalz nicht so stark von unserem ab (Mittelwert 2·9). Das Tetrasalz dagegen wirkt schwächer aufladend als das Trisalz, im Gegensatz zu unseren Erfahrungen. Frumkin möchte aus seinen Ergebnissen schliessen, dass die vierte (C_2H_5)-Gruppe mit dem Anion dem Wasser zugekehrt ist, während die drei anderen (C_2H_5)-Gruppen in der äusseren Oberfläche liegen. Wir sind noch nicht imstande, den Widerspruch mit unseren Ergebnissen zu erklären. Es muss dahingestellt bleiben, ob die Verschiedenartigkeit der Oberfläche daran schuld ist, oder ob er verschwindet, wenn man in dem Frumkinschen Versuche kleinere c-Werte bei einem kleineren ε-Wert vergleicht.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1891 (1917).

[2]) Nach einer Mitteilung von Dr. Ebert folgt ein solcher unsymmetrischer Bau der Tetraalkylsalze auch aus kryoskopischen Ergebnissen.

[3]) Loc. cit., S. 306.

Es wäre wichtig gewesen, die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch die von uns untersuchten Aminsalze zu prüfen. Da sie an der Grenzfläche Wasser—Luft verhältnismässig wenig kapillaraktiv sind, hätte man grosse Konzentrationen und bei den üblichen Messverfahren erhebliche Mengen anwenden müssen. Bei der Kostspieligkeit der Salze wäre ein Mikroverfahren empfehlenswert[1]).

Messungen am Eisenoxydsol.

Als Gegenstück zum negativen As_2S_3-Sol wurde noch ein positives Sol untersucht. Als solches eignete sich besonders ein Eisenoxydsol, das nach den Angaben von Freundlich und Wosnessensky[2]) durch Oxydation von $Fe(CO)_5$ mit H_2O_2 bereitet wurde. Das Sol enthält wesentlich Teilchen von Goethit $FeO(OH)$ und ist verhältnismässig arm an Elektrolyten. Unser Sol enthielt 0·452 mg = 5·01 Millimol $FeO(OH)$ im Liter.

Die untersuchten Salze waren die folgenden: benzolsulfosaures Natrium, *p*-toluolsulfosaures Natrium, *p*-äthylbenzolsulfosaures Natrium. Die beiden ersten waren Präparate von Kahlbaum; das *p*-äthylbenzolsulfosaure Natrium wurde von selbst aus Äthylbenzol hergestellt[3]).

Die k.W.G. wurde ebenso gemessen wie beim As_2S_3-Sol. Als überschichtete Flüssigkeit diente eine KOH-Lösung. Es stellte sich heraus, dass man die Leitfähigkeit der KOH-Lösung etwas höher als die der Sole wählen musste, damit die Wanderung[4]) der Teilchen an beiden Polen in entgegengesetzten Richtungen gleich schnell war. Diese Konzentration wurde durch Vorversuche bestimmt.

Das ζ-Potential wurde nach der Formel $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{HD}$ berechnet, weil schwerwiegende Gründe vorhanden sind, dass die Teilchen blättchenförmig sind[5]). Die Messungsergebnisse bezüglich des Einflusses der drei sulfosauren Salze auf die k.W.G. befinden sich in den Tabellen 7 bis 9 und in Fig. 2.

---

[1]) Derartige Messungen sind von Rehbinder ausgeführt worden, der sie aber noch nicht mitgeteilt hat. Anm. Frumkin, loc. cit.

[2]) Kolloidzeitschr. **33**, 222 (1923).

[3]) Nach Angaben von Sempotowski, Ber. d. D. Chem. Ges. **22**, 2663 (1889).

[4]) Diese Sole sind sehr elektrolytarm, so dass man sehr niedrige Konzentrationen nehmen muss.

[5]) Dafür spricht die Kristallform des Goethits, ferner der Umstand, dass bei der Koagulation durch Rühren anisotrope Flocken entstehen [Freundlich und Kroch, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 155 (1926)].

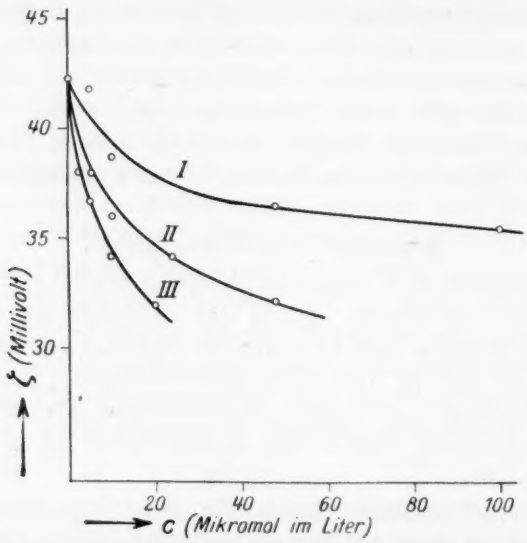


Fig. 2. *I* = Benzolsulfosaures Natrium. *II* = *p*-Toluolsulfosaures Natrium. *III* = *p*-Äthylbenzolsulfosaures Natrium.

Tabelle 7. Beeinflussung der Kataphorese des *FeO(OH)*-Sols durch benzolsulfosaures Natrium.

c Mikromol im Liter	$\frac{u}{H}$ (10^{-4}) cm/sec für 1 Volt/cm	ζ in Millivolt
0	3·24	42·2
5	3·18	41·8
10	2·97	38·6
48	2·81	36·5
100	2·74	35·6
200	2·85 ?	37·1 ?

Tabelle 8. Beeinflussung der Kataphorese des *FeO(OH)*-Sols durch *p*-toluolsulfosaures Natrium.

c Mikromol im Liter	$\frac{u}{H}$ (10^{-4}) cm/sec für 1 Volt/cm	ζ in Millivolt
0	3·29	42·7
5	2·92	38·0
10	2·78	36·1
24	2·63	34·2
48	2·48	32·2

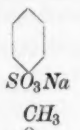
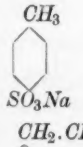
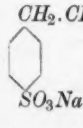
Tabelle 9. Beeinflussung der Kataphorese des $FeO(OH)$-Sols durch p-äthylbenzolsulfosaures Natrium.

c Mikromol im Liter	$\frac{u}{H}$ (10^{-4}) cm/sec für 1 Volt/cm	ζ in Millivolt
0	3·29	42·7
2·5	2·92	38·0
5·0	2·81	36·7
10·0	2·63	34·2
20·0	2·46	32·0

Wie bei dem As_2S_3-Sol verlaufen die Kurven in einer annähernd parabolischen Form und haben bestimmte Abstände voneinander. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen treten verschiedene Störungen auf, z. B. eine gewisse erneute Zunahme der k.W.G. Es handelt sich wahrscheinlich um Unregelmässigkeiten in dem Potentialgefälle bei diesen höheren Konzentrationen. Die Tabelle 10 enthält einen Vergleich der $\mathfrak{C}$-Werte für ein ζ-Potential von 38·6 und 37·3 Millivolt.

Tabelle 10.

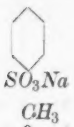
Vergleich der $\mathfrak{C}$-Werte bei der Kataphorese des $FeO(OH)$-Sols.

	$\zeta = 38{\cdot}6$ Millivolt		$\zeta = 37{\cdot}3$ Millivolt	
	c (Mikromol im Liter)	$\nu = \frac{\mathfrak{C}_n}{\mathfrak{C}_{n+1}}$	c (Mikromol im Liter)	$\nu = \frac{\mathfrak{C}_n}{\mathfrak{C}_{n+1}}$
	16·5	—	32	—
	5·0	3·3	7·5	4·3
	1·5	3·3	3·0	2·5

Die Koagulationswerte wurden in der gleichen Weise bestimmt wie beim As_2S_3-Sol. Bei dem p-äthylbenzolsulfonsauren Natrium konnte der Ko.W. wegen der starken Kapillaraktivität des Salzes nicht scharf bestimmt werden. Feine Luftbläschen, die beim Schütteln entstanden,

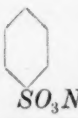
machten es unmöglich, den Wert so genau einzuengen wie sonst. Er liegt aber sicher zwischen 40 und 60 Mikromol im Liter. Die nachfolgende Tabelle 11 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 11. Koagulationswerte des $FeO(OH)$-Sols mit verschiedenen sulfosauren Salzen.

	c (Mikromol im Liter)	$\nu = \frac{\gamma_n}{\gamma_{n+1}}$
	650	—
	210	3·1
	(40 bis 60)	(3·5 bis 5·2)

Die erhebliche Kapillaraktivität dieser Salze machte es möglich, auch ihre Oberflächenspannung in wässeriger Lösung mit einem Verfahren zu messen, das eine grössere Salzmenge erforderte. Es diente dazu, das neuerdings von Lenard[1]) beschriebene Abreissverfahren. Die statische Oberflächenspannung stellte sich bei diesen Salzen verhältnismässig langsam ein. Erst nach 10 Minuten erhielt man einen konstanten Wert. Diese Endwerte sind es, die in den Tabellen 12 bis 14 eingetragen sind.

Tabelle 12.

Einfluss des  auf die Oberflächenspannung des Wassers.

c (Millimol im Liter)	σ (dyn/cm)	$\Delta\sigma$ (dyn/cm)
0	72·10	0·0
25	71·94	0·16
64	71·33	0·77
160	70·01	2·09
400	65·74	6·36

[1]) Ann. d. Physik [4] **74**, 781 (1924).

Tabelle 13.

Einfluss des auf die Oberflächenspannung des Wassers.

c (Millimol im Liter)	σ (dyn/cm)	$\Delta\sigma$ (dyn/cm)
0	72·10	0
38	71·22	0·88
80	70·13	1·97
200	66·23	5·87
500	62·27	9·83

Tabelle 14.

Einfluss des auf die Oberflächenspannung des Wassers.

c (Millimol im Liter)	σ (dyn/cm)	$\Delta\sigma$ (dyn/cm)
0	72·10	0
2·6	71·49	0·61
6·4	71·24	0·86
16·0	69·78	2·32
40·0	66·89	5·21
100	62·81	9·29

In Fig. 3 sind die Ergebnisse dieser Tabellen bildlich dargestellt.

Tabelle 15 enthält die Konzentrationen, die einer gleichen Erniedrigung der Oberflächenspannung von 2·5 bzw. 5 dyn/cm entsprechen.

Vergleicht man Tabelle 10, 11 und 15, so ist es überraschend, wie ausgezeichnet sich die Traubesche Regel bei diesen Salzen bewährt; sowohl bei der Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers, wie bei der Erniedrigung des ζ-Potentials eines Eisenoxydsols, wie bei der Koagulation dieses Sols. Auch der Zahlenwert des ν beträgt etwa 3, wie es meist bei der Traubeschen Regel der Fall ist. Dass sie hier so trefflich bei so verschiedenen Grenzflächen stimmt, liegt wohl daran, dass die Anionen dieser Salze so stark unsymmetrisch sind. Die SO_3-Gruppe ist ausgesprochen hydrophil und ragt demgemäss in die wässerige Phase hinein; der Benzolring ist hydrophob, ist also dem Wasser abgekehrt, und bedingt, dass die in p-Stellung befindlichen organischen Gruppen ganz eindeutig der nichtwässerigen Phase zuliegen.

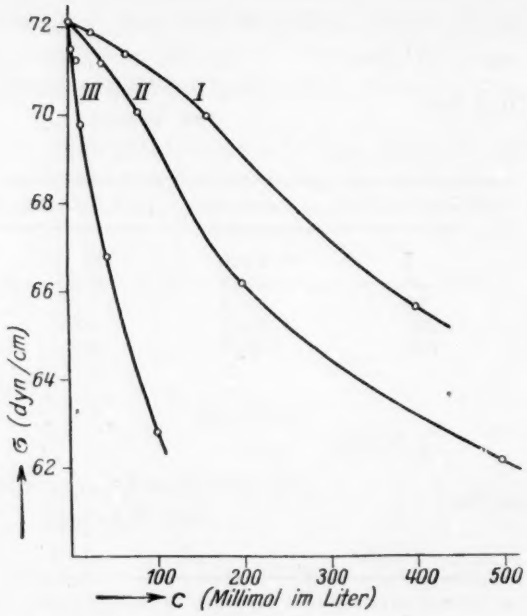
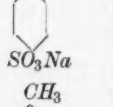
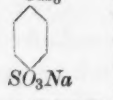
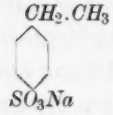


Fig. 3. *I* = Benzolsulfosaures Natrium. *II* = *p*-Toluolsulfosaures Natrium. *III* = *p*-Äthylbenzolsulfosaures Natrium.

Tabelle 15.

Vergleich der Konzentrationen, die die Oberflächenspannung des Wassers um einen bestimmten Betrag herabsetzen.

	$\Delta\sigma$ (dyn/cm) = 2·5		$\Delta\sigma$ (dyn/cm) = 5·0	
	c (Millimol im Liter)	$\nu = \frac{c_n}{c_{n+1}}$	c (Millimol im Liter)	$\nu = \frac{c_{n'}}{c_{n+1}}$
	182	—	330	—
	94	2·0	172	1·8
	18	5·2	38	4·8

Die Gültigkeit der Traubeschen Regel bei der Kataphorese und der Koagulation des Eisenoxydsols ist in diesem Fall so schlagend, dass uns jeder Zweifel an der Rolle der Adsorption, ganz allgemein der Grenzflächenwirkungen, bei der Koagulation endgültig beseitigt zu sein scheint.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit eines As_2S_3-Sols gemessen unter dem Einfluss einer Reihe von Aminsalzen:

$$NH_4Cl, \quad NH_3(C_2H_5)Cl, \quad NH_2(C_2H_5)_2Cl, \quad NH(C_2H_5)_3Cl, \quad N(C_2H_5)_4Cl$$

bei verschiedenen Konzentrationen und daraus das ζ-Potential berechnet.

2. Mit denselben Elektrolyten wurden die Koagulationswerte des As_2S_3-Sols bestimmt.

3. Ein Vergleich der Konzentrationen, die die gleiche Erniedrigung des ζ-Potentials bedingten, mit den Koagulationswerten, ergab in beiden Fällen ein Gelten der Traubeschen Regel. Der Traubesche Koeffizient, der der Zunahme um eine (CH_2)-Gruppe entspricht, war etwa 1·8, also gleich der Quadratwurzel des sonst meist beobachteten Wertes von etwa 3·3.

4. Es wurde die Koagulation eines As_2S_3-Sols mit einigen weiteren Aminsalzen:

$$CH_3NH_3Cl \text{ bis } (CH_3)_3NHCl \text{ und } (C_3H_7)NH_3Cl \text{ bis } (C_3H_7)_3NHCl$$

durchgeführt. Auch in diesen Fällen bewährte sich die Traubesche Regel. Der Wert $\nu = 1{\cdot}8$ erwies sich für jede Einführung einer CH_2-Gruppe als gültig.

5. Die Tetraaminsalze wichen insofern von den vorerwähnten Salzen ab, als sie schwächer koagulierten als es der Einführung einer weiteren CH_2-Gruppe entsprechen würde, wenn sie auch regelmässig stärker koagulierten als die entsprechenden Triaminsalze. Es steht dies im Widerspruch zu den Erfahrungen von Frumkin, der bei der Beeinflussung des Oberflächenpotentials des Wassers gegen Luft gefunden hatte, dass das Tetrasalz sogar schwächer aufladend wirkte als das Triaminsalz.

6. Es wurde, wie unter 1. und 2. geschildert, die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und die Koagulationswerte eines Eisenoxydsols gemessen, das durch Oxydation von $Fe(CO)_5$ mit H_2O_2 bereitet

war; als Salze dienten die Natriumsalze der Benzol-, *p*-Toluol- und *p*-Äthylbenzolsulfosäure.

7. Ferner wurde die Oberflächenspannung der wässerigen Lösungen dieser drei Salze mit dem Abreissverfahren nach Lenard gemessen.

8. Sowohl bei der Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers, wie bei der Kataphorese und der Koagulation des Eisenoxydsols, bewährte sich bei diesen Salzen die Traubesche Regel, und zwar mit einem Faktor von der üblichen Grösse. Er betrug ungefähr 3.

9. Nach den unter 8. beschriebenen Ergebnissen kann nicht mehr bezweifelt werden, dass die Kapillaraktivität eines Stoffes für die durch ihn bewirkte Beeinflussung der Kataphorese und für sein Koagulationsvermögen von entscheidendem Einfluss ist.

Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.

Von

Franz Simon.

Ein neuer Apparat zur schnellen Bestimmung von spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen.

Von

Martin Ruhemann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 27.)

§ 1. Einleitung.

Unsere Kenntnisse der spezifischen Wärmen fester Körper insbesondere bei tiefen Temperaturen sind von Nernst und seinen Mitarbeitern ausserordentlich gefördert worden. Die bekannten Methoden von Nernst lassen zwar an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, fordern jedoch ein langsames Vorgehen, so dass die Bewältigung des sehr umfangreichen noch zu untersuchenden Materials lange Zeit in Anspruch nehmen würde.

Es bestand also das Bedürfnis nach einem Apparat, der es gestattet, schnell und ohne grossen technischen Aufwand eine grössere Reihe von Substanzen, wenn auch nur bei einigen wenigen Temperaturen, zu untersuchen. Genügt ja doch bei regulär kristallisierenden Metallen, deren spezifische Wärmen erfahrungsgemäss mit Hilfe einer einzigen Debyefunktion dargestellt werden können, schon die Untersuchung bei einer einzigen Temperatur zur Festlegung der charakteristischen Temperatur. Ferner lag ein Interesse für die Untersuchung des Einflusses der Bearbeitung der Metalle auf ihre energetischen Verhältnisse vor. Hierbei wäre es nötig, eine sehr grosse Anzahl von Proben zu untersuchen. Es würde jedoch zunächst genügen, im Gebiete des flüssigen Wasserstoffs die spezifischen Wärmen an wenigen Punkten zu kennen.

In der vorliegenden Arbeit ist nun versucht worden, das ältere Mischungsverfahren so weit zu vervollkommnen, dass der Wert der hiermit gewonnenen Ergebnisse denen mit den Nernstschen Apparaten

erzielten nahe kommt. Hierzu ist vor allem eine Verringerung des Temperaturintervalls der beiden verwendeten Kühlbäder erforderlich. Ferner musste auf Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Handhabung Wert gelegt werden.

Der Apparat, der im folgenden beschrieben werden soll, ermöglicht es, bei einem einzigen, wenige Stunden beanspruchenden Versuch die mittleren spezifischen Wärmen von zwölf Substanzen in einem beliebig kleinen Temperaturintervall zu bestimmen.

Im Prinzip wird auf die bekannten Verdampfungskalorimeter von Dewar[1]) zurückgegriffen. Bei diesen wird eine gewisse Menge der zu untersuchenden Substanz zunächst auf die Temperatur beispielsweise der flüssigen Luft gebracht, darauf in ein Bad von flüssigem Wasserstoff befördert und die dabei entwickelte Gasmenge aus dem Volumen gemessen. Die bekannte Verdampfungswärme des Wasserstoffs ermöglicht dann die Berechnung der mittleren spezifischen Wärme der Substanz in dem betrachteten Temperaturintervall.

Dieses Temperaturintervall ist aber ausserordentlich gross, was besonders störend wirkt, da der Abfall der spezifischen Wärmen in dem Gebiet sehr stark ist. Bei der vorliegenden Apparatur sollte eine Einrichtung geschaffen werden, welche die Messung der verdampften Menge auch bei anderen Drucken als dem Normaldruck gestattete, so dass ein und dieselbe Kühlflüssigkeit zur Herstellung der Ausgangs- und der Endtemperatur benutzt werden könnte. Als erstere sollte der normale Siedepunkt dienen, als letztere die Temperatur des unter vermindertem Druck stehenden Kondensats. Dadurch sollten zwei Vorteile erzielt werden: Einmal die Verwendung kleinerer Temperaturbereiche, also die Messung fast wahrer spezifischer Wärmen, zweitens die Möglichkeit, mit verschiedenen kondensierten Gasen in verschiedenen Temperaturgebieten zu arbeiten.

Die hinreichend genaue direkte Bestimmung der verdampften Gasmenge unter vermindertem Druck erwies sich jedoch nach einigen Vorversuchen aus technischen Gründen als recht schwierig, und das Problem wurde daher auf eine etwas andere Weise gelöst. Es wurde statt des entwickelten Gasvolumens die Druckerhöhung gemessen, die beim Hineinbringen der Substanz in das unter vermindertem Druck stehende Bad auftrat. Diese Druckerhöhung ist gegeben, ausser durch die eingebrachte Kalorienmenge, durch die Wärmekapazität des Bades und durch die infolge des Verdampfens von Kondensat auftretende

[1]) Proc. Royal Soc. London **76** A, 325 (1905); **89** A, 158 (1913).

Verdampfungswärme, ist also ziemlich komplexer Natur. Es wurde deshalb verzichtet, aus ihr direkt die spezifische Wärme der eingebrachten Substanz rechnerisch zu ermitteln, vielmehr wurden abwechselnd mit den Substanzen unbekannter spezifischer Wärme solche bekannter spezifischer Wärme (Eichsubstanzen) hineingebracht und durch den Vergleich der durch die unbekannte Substanz hervorgerufene Druckerhöhung mit der der bekannten die spezifische Wärme der unbekannten bestimmt.

§ 2. Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur bestand im wesentlichen aus zwei Messinggefässen K_1 und K_2 (Fig. 1), welche von den Vakuumgefässen D_1 und D_2 umgeben und durch das dünn ausgezogene Neusilberrohr R_1 (12 cm lang, 11 mm weit), welches gute thermische Isolation sicher stellte, verbunden waren. K_1 (15 cm hoch, 6 cm weit) wurde aus 0·5 mm starkem Messingrohr hergestellt; K_2 bestand aus 0·3 mm Messingrohr und hatte eine Höhe von 6 cm und eine Weite von 5 cm. Böden und Deckel wurden aus Messingblech gedrückt. Die äusseren Wände der Vakuumgefässe, welche durch die Neusilberröhren N, N verbunden waren und durch das Neusilberrohr R_2 evakuiert wurden, bestanden aus 0·5 mm starkem Messing. Durch das Rohr R_3 konnte das kondensierte Gas eingefüllt werden. Sämtliche in Frage kommenden Messingteile wurden verzinnt, da erfahrungsgemäss Messingröhren sehr häufig porös sind.

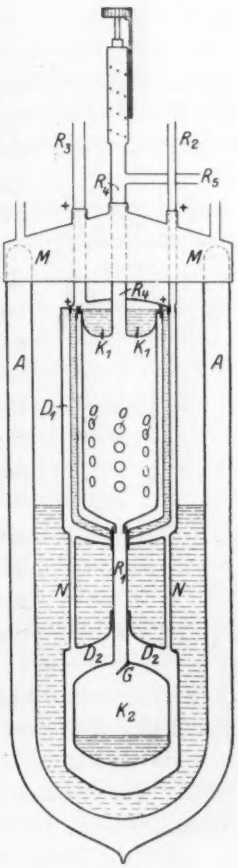


Fig. 1.

Innerhalb des Gefässes K_1 befand sich die folgendermassen konstruierte Fallvorrichtung (Fig. 2 a, b). Das Neusilberrohr R_4 trug an seinem unteren Ende einen gedrückten Messingdeckel p_1, an dem ein Gestell angelötet war, das aus zwei 0·5 mm starken Messingröhren r_1 und r_2 bestand, welche mit je 24 schraubenartig angeordneten, kreisrunden Löchern o, o (Fig. 1) mit einem Durchmesser von 8 mm versehen waren. Zwischen den Löchern von r_1 und denen von r_2 waren geneigte Messingröhrchen m, m angebracht, welche so 24 zylinderförmige Fächer bildeten, die, wie in der Fig. 2 (b) angedeutet, mit den zu untersuchen-

den Körpern gefüllt wurden. Die Substanzen wurden in Form von kleinen Kugeln verwendet, oder, wenn sie nur in Pulverform zu beschaffen waren, zu zylinderförmigen Pillen gepresst. Im folgenden soll, der Kürze halber, stets von Kugeln die Rede sein.

Das Gestell trug unten einen trichterförmigen Druckteil p_2, durch den die Kugeln in K_2 hinabfallen konnten. Das vorzeitige Hinabfallen wurde durch den Messingzylinder Z verhindert, an dem unten ein 10 mm breiter Schlitz angebracht war. Der Zylinder Z war an der mit einem hervorspringenden Ansatzstück v versehenen Stange r angelötet. Das Ansatzstück v griff in ein Gewinde ein, dessen Gang mit dem Gang der Lochanordnung o, o der Fallvorrichtung übereinstimmte, und das in ein starkwandiges Stahlrohr w geschnitten war, welches seinerseits im äusseren Stahlzylinder c verlötet war. An r, welches durch ein am Deckel von c befestigtes, gefettetes Stück Druckschlauch d gedichtet wurde, war oben eine Scheibe s angebracht. Durch drehen der Scheibe s konnte der Zylinder Z hochgeschraubt werden. Beim Vorbeistreichen des im Zylinder Z angebrachten Schlitzes an einem der Löcher der Fallvorrichtung wurde jedesmal eine Kugel befreit und konnte durch das Rohr R_1 in K_2 hinabfallen. Eine am unteren Ende von R_1 befestigte Zunge G aus 0·3 mm Kupferblech diente zur Bremsung der Kugeln und verhinderte zugleich das Herausspritzen des Kondensats aus K_2.

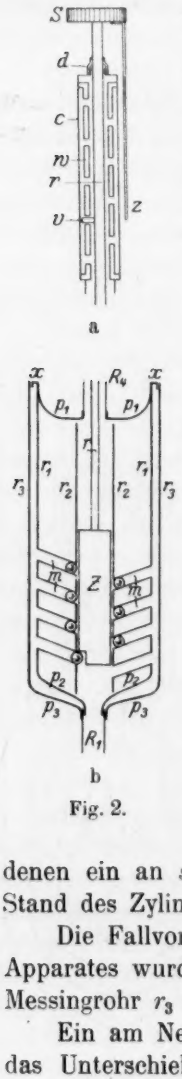


Fig. 2.

Bei dem während des Versuches im Apparat herrschenden Unterdruck legte sich das Stück Schlauch d fest an die Stange, so dass die Dichtung sich sehr gut bewährte. Durch Fetten des Schlauches blieb die Stange dennoch frei drehbar.

Auf c angebrachte Zahlen 0 bis 24 (Fig. 1), an denen ein an s befestigter Zeiger z vorbeistrich, gestatteten es, den Stand des Zylinders Z zu erkennen.

Die Fallvorrichtung zusammen mit dem ganzen oberen Teil des Apparates wurde in den mittels des Deckels p_3 mit R_1 verbundenen Messingrohr r_3 hineingeschoben und am Rande x verlötet.

Ein am Neusilberrohr R_4 angelöteter Messingdeckel M gestattete das Unterschieben eines äusseren Dewargefässes A. An M waren

Durchführungen für die Röhren R_2 und R_3 angebracht, sowie zwei Ansatzröhren, die zu einer Ölpumpe bzw. zu einem Manometer führten, an dem der Druck im äusseren Dewargefäss gemessen wurde.

Das Neusilberrohr R_4 trug oben ein Ansatzrohr R_5, das zu den Manometern führte. Der in K_2 herrschende Absolutdruck wurde durch ien gewöhnliches geschlossenes Manometer bestimmt. Das Glasrohr hatte eine lichte Weite von 10 mm. Der Druck konnte auf 0·2 mm genau abgelesen werden.

§ 3. Das Differentialmanometer.

Zur Messung der kleinen Druckdifferenzen wurden zunächst verschiedene Vorrichtungen erwogen. Verlangt wurde ein Instrument, das Druckdifferenzen von 1 bis 4 mm auf mindestens 1 % genau zu bestimmen gestattete, einen Bereich von etwa 5 cm besass, dazu aber schnell und bequem abzulesen war; denn um die kleinen Gänge genau verfolgen zu können, waren mindestens zwei Ablesungen in der Minute erforderlich, so dass ein Apparat, dessen exakte Einstellung einige Zeit benötigte, unbedingt zu verwerfen war.

Es gibt nun zwei gangbare Methoden, die Genauigkeit eines Flüssigkeitsmanometers zu steigern: entweder man sucht die einer bestimmten Temperaturerhöhung entsprechende Verschiebung des Flüssigkeitsniveaus zu vergrössern, oder man bedient sich einer Vorrichtung zur Verfeinerung der Ablesung. Vom ersten Typus sind die Libellen [1]) sowie diejenigen Instrumente, die eine Flüssigkeit von kleinerem spezifischen Gewicht als Quecksilber benutzen. Eine Quecksilberlibelle zu konstruiren, welche die Ablesung von hundertstel Millimeter bequem gestattete, erschien äusserst schwierig. Einige vorbereitenden Versuche zeigten, dass die Neigung Bruchteile eines Grades betragen müsste. Nur die Verwendung der allerweitesten Glasröhren könnte Verzögerungserscheinungen beseitigen, die durch ein Haften des Quecksilbers an den Wänden verursacht würden und die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt hätten. Die wenigen in Frage kommenden leichten Manometerflüssigkeiten wie Schwefelsäure oder Bromnaphthalin, deren Dampfdruck zu vernachlässigen wäre, würden, in ein gewöhnliches Manometer eingefüllt, durchaus nicht den Anforderungen entsprechen, und würde man sie in Libellen verwenden, so hätte man zunächst mit derselben Schwierigkeit zu rechnen, wie beim Quecksilber, nämlich dem Anhaften an den Rohrwänden, bei der zähen

[1]) A. Töpler, Wied. Ann. **56**, 609 (1895).

Schwefelsäure sogar in erhöhtem Masse; zugleich wäre eine weitere Fehlerquelle durch die Undefiniertheit der Flüssigkeitsoberfläche bedingt, so dass man wohl sagen kann, dass durch die beschriebenen Formen zwar der Ausschlag absolut vergrössert wäre, nicht aber die prozentige Genauigkeit der Ablesung.

Die Verfeinerung der Ablesung wird im allgemeinen mit Hilfe von Visiervorrichtungen, Fernrohr oder Kathetometer erzielt und ist fast immer mit zeitraubenden Handgriffen verknüpft, die damit zusammenhängen, dass die Schneiden oder Spitzen, die mit der Quecksilberoberfläche zur Deckung gebracht werden, sich entweder ausserhalb des Manometerrohres befinden[1]) oder gegen das Manometer nicht beweglich sind. So geschieht bei den Instrumenten von Lord Rayleigh[2]) und einigen sehr genau arbeitenden Vorrichtungen von Scheel und Heuse[3]) die Einstellung derart, dass das ganze Manometer um eine horizontale Achse geneigt und der Druck aus dem mit Fernrohr und Skala abgelesenen Neigungswinkel berechnet wird. Die Handhabung ist hier schon deshalb umständlich, weil ausser dem Fernrohr noch ein oder sogar zwei Mikroskope abgelesen werden müssen, um die Einstellung der Spitzen über den Quecksilberoberflächen zu bewirken.

Die bisherigen Vorrichtungen zur Druckablesung wurden deshalb so kompliziert, weil man sich davor scheute, bewegliche Teile in den Manometerraum von aussen hineinzuführen. Diese Bedenken erwiesen sich jedoch als durchaus unberechtigt. Durch folgende Konstruktion konnte eine praktisch vollkommen luftdichte Durchführung, sowie ein schnelles und genaues Ablesen sehr kleiner Drucke erzielt werden.

Die Veränderung der Höhe eines Quecksilberniveaus wurde dadurch gemessen, dass ein an einer Mikrometerschraube, die vakuumdicht von aussen in den Vakuumraum geführt war, befindlicher elektrischer Kontakt die Berührung mit der Quecksilberoberfläche anzeigte, in unserm Fall durch Aufleuchtenlassen einer Glimmlampe. Der Stand der Schraube konnte aussen mit einer Genauigkeit von $^1/_{1000}$ mm abgelesen werden. Die Einstellung erwies sich als auf $^2/_{1000}$ mm reproduzierbar. Im einzelnen war die Konstruktion folgendermassen.

---

[1]) Scheel und Heuse, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **30**, 45 (1910).

[2]) Phil. Trans. London **196**, 205 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 713 (1901); Zeitschr. f. Instrumentenkunde **21**, 271 (1901).

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **29**, 344 (1909).

Das Manometer (Fig. 3) bestand aus zwei kreiszylindrischen Glasgefässen q_1 und q_2 von 14·8 bzw. 50·1 mm lichter Weite, welche durch das Glasrohr d verbunden waren. Böden und Deckel waren gewölbt um dem Aussendruck standzuhalten. Das Manometer wurde mittels der beiden Stahltrommeln t_1 und t_2 eingestellt. t_1 war auf den Hals von q_1 aufgekittet und trug im Innern ein Gewinde g in dem die im Innern von t_2 befindliche Stahlschraube St auf- und abgedreht werden konnte. Diese verjüngte sich unten zu einer Nadel n, an die eine Kugellagerkugel von 2 mm Durchmesser befestigt war. t_1 trug eine senkrechte in Millimeter eingeteilte Skala, während der untere Rand von t_2 mit hundert Teilstrichen in gleichem Abstand versehen war.

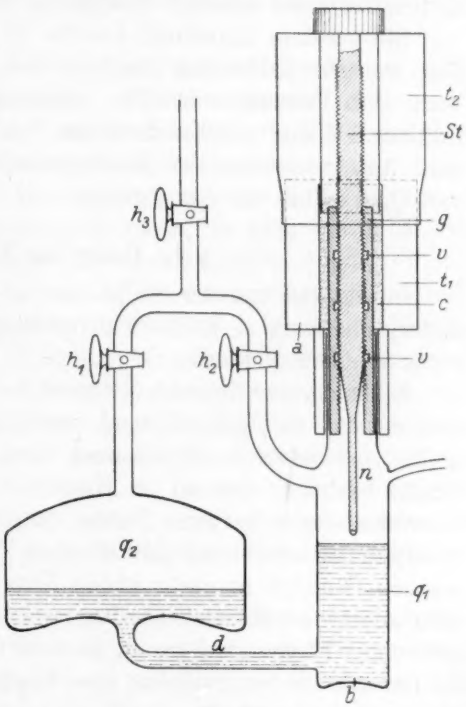


Fig. 3.

Um das Gewinde abzudichten, wurde der in t_1 angebrachte Zylinder C mit Öl gefüllt, so dass die Austrittsstelle der Schraube dauernd unter Öl stand. Die Schraube selber war mit Hahnfett eingerieben, das sich in mehreren Vertiefungen v im Gewinde g aufspeicherte. Das Vakuum hielt sich viele Tage lang bis auf wenige hundertstel Millimeter.

Die eine Zuführung der Glimmlampe wurde bei a an t_1 angelötet, während die andere mittels der Platindurchführung b mit dem Quecksilber in Berührung war.

Da das Verhältnis der beiden Oberflächen 10 : 0·872 betrug, das Quecksilber im breiten Schenkel sich mithin nur sehr wenig bewegte, konnte auf eine zweifache Ablesung verzichtet werden. Der Durchmesser des breiteren Schenkels war genügend konstant, und die Verschiebung des Quecksilbers in ihr wurde als Korrektion eingerechnet. Um den Druck im schmalen Schenkel während des Versuchs konstant zu halten, war eine 10 Liter Glasflasche angeschlossen, welche sich

in einem Wasserbad befand, dessen Temperaturänderungen nur äusserst langsam vor sich gingen. Die zu messenden Drucke wurden stets dem breiteren Schenkel zugeführt, in dem gewiss ein konstanter Druck herrschte, so dass etwaige Unvollkommenheiten im engeren Schenkel weniger ins Gewicht fielen. Durch geeignetes Handhaben der Hähne h_1, h_2, h_3 konnte das Manometer auf jeden beliebigen Druckbereich eingestellt werden. Der gesamte Bereich des Manometers bei einer einzigen Einstellung betrug 5 cm.

Die gesamte Apparatur konnte an die Volmerpumpe gelegt werden, was zur Entfernung von Fett und Feuchtigkeitsresten notwendig war. Das Vakuum wurde an einem Entladungsrohr verfolgt. Eine Kühlkugel diente zur Kondensation von Dampfresten, und verhinderte eine Amalgamierung der Messingteile durch das Hinüberdestillieren von Quecksilber aus der Pumpe.

§ 4. Gang der Versuche.

Durch Auflöten der Stellen xx, $++$ konnte der Apparat auseinandergenommen, d. h. die Fallvorrichtung aus dem äusseren Gefäss herausgehoben werden.

Nachdem der Zylinder Z soweit heruntergeschraubt war, dass der Zeiger z vor der Ziffer 0 stand, wurde die Fallvorrichtung mit Kugeln gefüllt und zwar im allgemeinen derart, dass jede zweite Kugel aus Kupfer bestand. Liessen die Kugeln der zu untersuchenden Substanz entweder wegen geringer Dichte der Substanz oder wegen einer zu erwartenden hohen charakteristischen Temperatur, oder weil aus technischen Gründen nur sehr kleine Kugeln hergestellt werden konnten, eine allzukleine Wärmekapazität erwarten, so wurden zwei Kugeln in getrennten Fächern verwandt, so dass dann erst auf zwei Kugeln der zu untersuchenden Substanz eine Kupferkugel folgte. Es erwies sich als unratsam, mehr als eine Kugel in ein und dasselbe Fach zu legen, da sie sich dann zuweilen gegenseitig am Fallen hinderten und sich im Rohr R_1 festklemmten.

Nach dem Füllen der Fallvorrichtung wurde der Apparat zusammengesetzt und die Lötstellen mit Woodscher Legierung verlötet. Woodsche Legierung wurde verwendet, damit nicht durch zu grosses Erhitzen die anderen Lötstellen des Apparates gelockert wurden. Nach einiger Übung gelang das Zulöten in wenigen Minuten. Hierauf wurden sowohl die Vakuumgefässe D_1 und D_2 wie auch K_1 und K_2 so lange an die Pumpe gelegt, bis alle Gasreste, die etwa durch Feuchtigkeit, Fett oder Lötwasser verursacht wurden, entfernt waren, d. h.

bis im Geisslerrohr längere Zeit hindurch Entladungsfreiheit herrschte. Um ein gutes Vakuum zu erzielen, musste durchschnittlich 3 bis 4 Stunden lang gepumpt werden.

Nunmehr wurden zum schnelleren Wärmeausgleich die Vakuumgefässe D_1 und D_2 mit Wasserstoffgas gefüllt und ein grosses Dewargefäss mit einem geeigneten Kühlbad untergeschoben und mit einer Gummimanschette am äusseren Deckel M befestigt. Dieses Dewargefäss wurde sodann mit der Ölpumpe auf einen geeigneten Druck (siehe unten) abgepumpt.

Durch R_5 wurde alsdann aus einer 10 Liter-Glasflasche etwa $^1/_4$ Mol Gas in K_2 hineinkondensiert. Die Kondensation wurde am geschlossenen Manometer verfolgt und die kondensierte Menge aus dem Druckabfall der Glasflasche näherungsweise bestimmt. In die spätere Rechnung ging sie nicht ein. Inzwischen wurde durch R_3 Kondensat in K_1 hineingefüllt. R_3 blieb unverschlossen, so dass die in K_1 befindliche Flüssigkeit dauernd unter Atmosphärendruck stand.

Nachdem sich genügend Gas in K_2 kondensiert hatte — im allgemeinen dauerte der Vorgang etwa 10 Minuten — wurde die Flasche abgesperrt und das Kondensat durch eine Wasserstrahlpumpe auf einem geeigneten Druck abgepumpt. Dieser Druck wurde am geschlossenen Manometer möglichst genau abgelesen und der Druck im Thermostaten so reguliert, dass im Differentialmanometer das Quecksilberniveau in q_1 möglichst tief stand. Die Temperatur im äusseren Dewargefäss musste stets etwas über der in K_2 herrschenden gehalten werden, um eine Kondensation der aus K_2 im Laufe des Versuches entweichenden Gasmengen zu vermeiden.

Der Gang des in K_2 herrschenden Druckes wurde am Differentialmanometer mit Hilfe von zwei Stoppuhren bestimmt. Die Gänge waren im allgemeinen sehr genau geradlinig und betrugen durchschnittlich bei gutem Vakuum etwa 0·5 mm pro Minute. Beim allmählichen Anstieg der Temperatur in K_2 nahmen sie eine Kleinigkeit ab.

Nachdem der Gang als geradlinig erkannt worden war, wurde die Scheibe s gedreht, bis der Zeiger x vor der Ziffer 1 stand. Das Hinabfallen einer Kugel, das im allgemeinen auch akustisch wahrnehmbar war, verursachte zunächst ein plötzliches Steigen des Quecksilberniveaus im q_1. Nach den anfänglichen Schwankungen, die etwa 1 bis $1^1/_2$ Minuten dauerten, wurde dann der Gang wieder regelmässig, und es konnte eine zweite Kugel befreit werden. Die oben angegebenen Gänge erfolgten bei Verwendung von etwa $^1/_4$ Mol Kondensat. Die beim Hinabfallen einer Kugel erfolgende Druckerhöhung betrug dann

unter den günstigsten Umständen etwa 2 bis 3 mm. Wenn aus den oben angegebenen Gründen mehrere Kugeln verwendet werden mussten, so wurden sie unmittelbar nacheinander ohne Zwischenablesung befreit.

War der Bereich des Manometers erschöpft, was im Laufe eines 24 Punkte umfassenden Versuches im allgemeinen zweimal eintrat, wurde das Kondensat mit der Wasserstrahlpumpe wieder abgepumpt.

Nach Beendigung eines Versuches wurden die Lötstellen xx, $++$ geöffnet, der Apparat auseinandergenommen und die Substanzen ausgeschüttet.

Die Vorbereitung zu einer Messung, Wägen und Einfüllen der Kugeln, Zusammensetzen des Apparates, Dichtigkeitsprüfung und Auspumpen der Gasreste, nahm unter günstigen Bedingungen etwa 1 Tag in Anspruch. Eine 24 Punkte umfassende Messung dauerte im allgemeinen 3 bis 4 Stunden. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Woodschen Legierung mussten vor jedesmaligem Zulöten sämtliche Lötstellen sehr sorgfältig gereinigt werden, da vollkommene Dichtigkeit sonst nicht zu erzielen war.

Tabelle 1. Kondensat: Stickstoff.

Kugel Nr. 11: Tantal III 2·928 g. Kugel Nr. 12: Kupfer I 2·044 g.

p_1	p_2	t	τ	p_1	p_2	t	τ
	41·0		0			16·0	
		16·0			46·5		244·8
	41·25		16·0			16·0	
		16·0			46·75		260·8
15·8	41·5		32·0			16·3	
		16·2			47·0		277·1
	41·75		48·2			(12)	
		15·6				63·6	
	42·0		63·8		50·25		340·7
		(11)				18·9	
		44·4			50·5		359·6
	44·5		108·2			16·9	
		22·0			50·75		376·5
	44·75		130·2			15·4	
		18·4		16·8	51·0		391·9
	45·0		148·6			15·2	
		16·8			51·25		407·1
	45·25		165·4			15·3	
		16·2			51·5		422·4
	45·5		181·6			15·0	
		15·8			51·75		437·4
	45·75		197·4			15·1	
		15·8			52·0		452·5
	46·0		213·2			15·0	
		15·6			52·25		467·5
16·3	46·25		228·8				

In der vorstehenden Tabelle 1 werden einige Zahlen wiedergegeben, die aus der als Nr. 19 bezeichneten Messung stammen und den Gang des Versuches zeigen mögen. Es bedeutet:

p_1 der am geschlossenen Manometer abgelesene Absolutdruck in Zentimeter;

p_2 der vom Differentialmanometer angegebene Druck in Millimeter;

τ die fortlaufende Zeit während der Messung in Sekunden;

t die Zeitdifferenz zwischen zwei p_2-Ablesungen in Sekunden.

Die eingeklammerten Zahlen (11) deuten an, dass an der angegebenen Stelle die mit 11 bezeichnete Kugel befreit wurde.

Das Kondensat war Stickstoff.

§ 5. Verwertung der Versuchsergebnisse.

Die Gänge vor und nach dem Herabfallen einer Kugel wurden auf den zeitlichen Mittelpunkt der Messung extrapoliert und die sich so ergebende Druckerhöhung bestimmt.

Um nun diese Druckerhöhung zur Berechnung der spezifischen Wärmen zu verwerten, mussten zunächst zwei Faktoren berücksichtigt werden. Einerseits bewirken die hinabfallenden Kugeln im Kondensat eine gewisse Temperaturerhöhung, deren Zusammenhang mit der Druckerhöhung durch die Dampfdruckgleichung gegeben ist. Angenähert gilt die Formel: $\log p = -\frac{k_1}{T} + k_2$, mithin $T = -\frac{k_1}{\log p - k_2}$. Wenn c die Wärmekapazität des Kondensats zusammen mit der des Gefässes K_2 bedeutet, so verbraucht eine Temperaturerhöhung dT eine Energiemenge

$$q_1 = c \cdot dT = c \cdot d\left(-\frac{k_1}{\log p - k_2}\right). \tag{1}$$

Andererseits verdampft eine gewisse Menge des Kondensats. Die hierzu erforderliche Energie ist der Druckerhöhung direkt proportional. Bedeutet λ die molekulare Verdampfungswärme, n die verdampfte Menge in Mol, so gilt unter Zugrundelegung des idealen Gasgesetzes:

$$q_2 = \lambda \cdot n = \frac{\lambda \cdot dp \cdot v}{R \cdot T}. \tag{2}$$

Eine Überschlagsrechnung zeigte, dass q_1 stets grösser als q_2 war, und zwar galt unter den herrschenden Bedingungen angenähert die Beziehung

$$q_1 = 2 \cdot q_2. \tag{3}$$

Bestimmt man nun die spezifischen Wärmen einmal so, dass das Verhältnis $c : c_1$ der spezifischen Wärme der unbekannten Substanz zu

derjenigen der bekannten Substanz dem Verhältnis der Temperaturerhöhungen gleich gesetzt wird, mithin

$$\frac{c}{c_1} = \frac{dT}{d_1T}, \tag{4}$$

ein andermal so, dass

$$\frac{c}{c_1} = \frac{dp}{d_1p} \tag{5}$$

gesetzt wird, so ergibt sich ein Unterschied von einigen Promille. Im ungünstigsten Fall, $dp \ll d_1p$, unterscheiden sich die beiden Werte um 0·6%.

Mit Rücksicht auf (3) wurde nun allgemein die Gleichung (4) verwendet. Hierdurch ergab sich ein Fehler in einer Richtung von höchstens 0·2%.

Aus den Druckerhöhungen wurden also mit Hilfe der Dampfdruckformel des betreffenden Kondensats die Temperaturerhöhungen be-

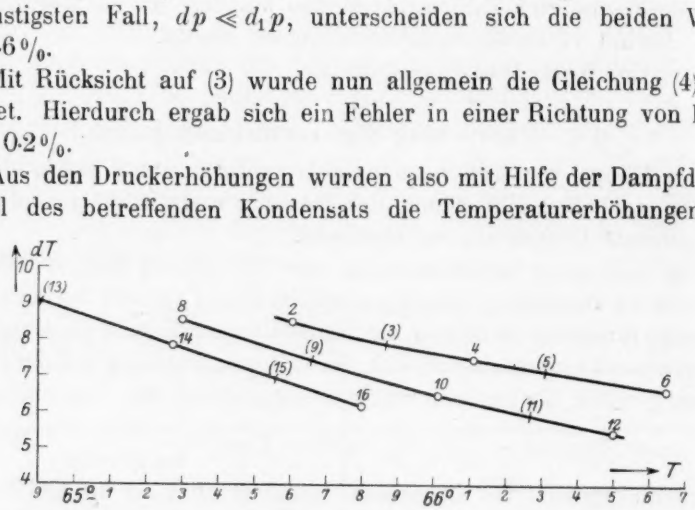


Fig. 4. Messung 19.

(3), (5): *Cer.* (9), (11), (13), (15): *Tantal.* 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16: *Kupfer.*

stimmt und auf Mol umgerechnet, d. h., es wurde diejenige Temperaturerhöhung berechnet, die ein Mol der Substanz an Stelle der Kugel hervorgerufen hätte. Die sich so ergebenden Werte wurden, insoweit sie von Kupferkugeln stammten und einer einzigen Messreihe angehörten, als Funktion der in K_2 herrschenden Temperatur aufgetragen und durch einen Kurvenzug verbunden. Auf dieser Kurve, die im allgemeinen schwach gegen die Abszissenachse geneigt war, wurden die dT-Werte für diejenigen Temperaturen bestimmt, bei denen eine unbekannte Substanz untersucht wurde. Durch Vergleichung dieser dT-Werte mit den von den unbekannten Substanzen tatsächlich hervorgerufenen Temperaturerhöhungen wurden unter Zuhilfenahme der bekannten spezifischen Wärme des Kupfers die spezifischen Wärmen der unbekannten Substanzen nach Gleichung (4) berechnet.

Die Fig. 4 zeigt einige der soeben besprochenen dT. Es wurde wieder die Messung 19 zugrunde gelegt. Als Abszisse wurde die Temperatur in K_2 aufgetragen, welche, wie oben angegeben, auf den Mittelpunkt der Messung extrapoliert wurde. Die Ordinaten sind die durch das Herabfallen der mit den Zahlen bezeichneten Kupferkugeln hervorgerufenen Temperaturerhöhungen, auf ein Mol Kupfer umgerechnet. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Temperaturen, bei denen eine unbekannte Substanz fiel. Die zugehörigen Ordinaten geben die Temperaturerhöhungen, die ein Mol Kupfer an der betreffenden Stelle hervorgerufen hätte. Die Einheiten auf der Ordinatenachse sind willkürlich.

§ 6. Ergebnisse.

Da infolge des Institutsumbaues längere Zeit kein flüssiger Wasserstoff zur Verfügung stand, konnte die Apparatur ihrer zunächst gedachten Bestimmung, den Einfluss der Bearbeitung auf die spezifische Wärme bei Wasserstofftemperaturen zu messen, nicht zugeführt werden. Es erschien daher zweckmässig, sie bei den mit flüssiger Luft erreichbaren Temperaturen technisch durchzubilden. Dabei wurde jedoch in der Dimensionierung auf ihre spätere Verwendung bei Wasserstofftemperaturen Rücksicht genommen, so dass diese ohne Schwierigkeiten durchführbar sein wird. Die folgenden Messungen dienten zunächst dazu, die Zuverlässigkeit der Apparatur zu erproben. Es zeigte sich, dass die einzelnen Versuche sehr gut reproduzierbare Werte gaben, die, soweit zuverlässige Messungen derselben Substanzen schon vorlagen, mit diesen gut übereinstimmten. Zur Prüfung wurde eine Anzahl regulär einatomig kristallisierender Metalle verwendet, teilweise auch hexagonal kristallisierender vom Typus der dichtesten Kugelpackung, deren spezifische Wärmen erfahrungsgemäss durch eine Debyefunktion darstellbar sind, so dass aus den Messungen bei den Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Stickstoffs deren charakteristische Temperaturen festgelegt werden konnten.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

T_m die mittlere Temperatur;

C_p die Atomwärme bei konstantem Druck (beobachtet);

C_v die Atomwärme bei konstantem Volumen (berechnet);

Θ die aus dem nebenstehenden C_v berechnete charakteristische Temperatur unter der Annahme der Gültigkeit einer einzigen Debyefunktion;

Nr. die Bezeichnung der Messreihe. Hierbei umfasst eine Zahl alle Werte, die sich bei einem einzigen Versuch, d. h. einer einzigen Fül-

lung des Apparates ergaben. Dass die Zahlen erst bei 11 anfangen, beruht darauf, dass der Apparat erst nach zahlreichen Vorversuchen seine endgültige, den Ansprüchen genügende Form erhielt.

Die Korrektion von C_p auf C_v konnte wegen ihres stets sehr geringen Betrages unbedenklich nach der Näherungsformel von Nernst und Lindemann[1]) geschehen:

$$C_p - C_v = \frac{0.0214}{T_s} \cdot C_p^2 \cdot T,$$

wo T_s den Schmelzpunkt in absoluter Zählung kennzeichnet.

Tantal

(Kristallstruktur: kubisch, körperzentriert.)

Das Tantal wurde in fertig gedrehten Kugeln von der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung gestellt, und war nach ihren Angaben von hoher Reinheit.

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·74	3·59	3·58	243	19
71·11	3·56	3·55	243	19
71·44	3·57	3·56	243	19
78·01	3·82	3·81	245	20
77·90	3·84	3·83	243	20
77·55	3·81	3·80	244	20

Diese Werte, deren gute gegenseitige Übereinstimmung aus den Zahlen der vierten Spalte hervorgeht, stehen in sehr gutem Einklang mit der von A. Siemens[2]) gemessenen mittleren Atomwärme zwischen 90° und 195° abs. Er findet nämlich C_p (mittel) = 5·1, welcher Wert unter Berücksichtigung der $C_p - C_v$-Korrektur einem $\Theta = 243$ entspricht.

Chrom.

(Kristallstruktur: kubisch, körperzentriert.)

Die Beschaffung reinen Chroms war mit Schwierigkeiten verbunden. Das als rein gelieferte Präparat erwies sich später bei der Analyse als erheblich verunreinigt. Die Analyse ergab: *Cr*: 91·84%; *Fe*: 4·60%; *Al*, *Mn*, *C*: 3·56%.

Aus diesem Grunde ist in den spezifischen Wärmen eine gewisse Unbestimmtheit zu erblicken. Die unten angegebenen Werte sind so berechnet, als wäre das Chrom rein. Dies geschah, um die gute Über-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 817 (1911).

[2]) Proc. Royal Ind. **19**, 593 (1909).

einstimmung der Werte untereinander hervortreten zu lassen. Mit Berücksichtigung der Analyse, wobei der Anteil der Verunreinigungen der Additivitätsregel entsprechend angesetzt wurde, ergab sich als wahrscheinlichster Wert $\Theta = 486 \pm 8$.

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·29	$1{\cdot}24_0$	$1{\cdot}24_7$	479	15
71·51	$1{\cdot}25_4$	$1{\cdot}25_2$	480	15
71·99	1·28	1·28	479	18
79·50	1·56	1·56	479	20
78·52	1·53	1·53	479	20

Die Werte stimmen nicht schlecht überein mit der von Richards und Jackson[1]) gefundenen mittleren Atomwärme zwischen 85° und 293° abs. deren Betrag 4·14 mit Berücksichtigung der sehr kleinen $C_p - C_v$-Korrektur $\Theta = 480$ ergibt. Dewar[2]) findet zwischen 20·4° und 77·3° abs. einen Wert, der einem $\Theta = 498$ entspricht.

Kobalt.

(Kristallstruktur: kubisch, flächenzentriert.)

Das Kobalt wurde von der Firma Kahlbaum als reinstes „Kobalt-Kahlbaum“ in Pulverform bezogen.

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·26	1·95	1·95	382	16
71·36	1·93	1·93	385	16
71·45	1·95	1·95	383	16

Der von Dewar (loc. cit.) im erwähnten Temperaturgebiet gefundene Wert 1·22 entspricht einem $\Theta = 347$, während Richards und Jackson (loc. cit.) zu einem noch kleineren Θ geführt werden.

Nickel.

(Kristallstruktur: kubisch, flächenzentriert.)

Reinstes „Nickel-Kahlbaum“ in Körnern.

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·76	2·12	$2{\cdot}11_5$	368	15
71·96	$2{\cdot}13_5$	2·13	367	15
82·08	2·60	2·59	367	11
81·81	2·61	2·60	365	11
82·44	2·57	2·56	372	11

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 414 (1910).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **89 A**, 158 (1913). Hier wie in allen Zitaten dieser Arbeit sind die Werte mit Hilfe der richtigen Verdampfungswärme (siehe unten) korrigiert.

Über Nickel lag bereits ein erhebliches Tatsachenmaterial vor. Zunächst ergab der Wert von Dewar (loc. cit.) genau wie beim Kobalt $\Theta = 347$. Behn[1]) fand für die mittlere Atomwärme zwischen 87° und 194° abs., also zwischen flüssiger Luft und fester Kohlensäure den Wert 4·3. Dies entspricht einem $\Theta = 358$. Die genauesten Werte stammen wohl von Rodebush und Michalek[2]), welche mit einem dem Nernstschen Vakuumkalorimeter nachgebildeten Apparat die wahren spezifischen Wärmen zwischen 68° und 102° abs. bestimmen. Ihre Werte ergeben mit recht kleiner Streuung ($< 1\%$) $\Theta = 372$. Der geringe Unterschied zwischen diesem Wert und dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen $\Theta = \mathbf{368}$ (mittel) ist wohl auf kleine Verschiedenheiten im untersuchten Material zurückzuführen.

Beryllium.

(Kristallstruktur: hexagonal, dichteste Kugelpackung.)

Die Substanz wurde von der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung gestellt und war nach ihren Angaben sehr rein.

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·41	0·153	0·153	1033	18
79·50	0·213	0·213	1037	20

Wir befinden uns hier bereits im Gültigkeitsbereich des T^3-Gesetzes, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

T	C_v	$4{\cdot}220 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$
71·41	0·153	0·154
79·50	0·213	0·212

Für Beryllium lag bisher nur die Messung von Dewar (loc. cit.) vor. Dieser fand als mittlere Atomwärme zwischen 20·35° und 77·31° abs. 0·118. Unter der Annahme der Gültigkeit eines einzigen Θ, ergibt diese Zahl: $\Theta = 850$. Über die Reinheit des untersuchten Berylliums machte Dewar keinerlei Angaben, und die Abweichung seines Wertes von dem hier gefundenen ist wohl, neben der allgemeinen viel grösseren Unsicherheit von Dewars Messungen, darauf zurückzuführen, dass bis vor kurzem kein reines Beryllium erhältlich war.

[1]) Ann. d. Physik (4) **1**, 257 (1900).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, II, 2120 (1925).

Antimon.

(Kristallstruktur: rhomboedrisch, hemiedrisch.)

Reines „Antimon-Kahlbaum".

T_m	C_p	C_v	Θ	Nr.
71·30	3·89	3·87	(220)	14
72·07	3·92	3·90	(220)	14
71·71	3·93	3·91	(218)	18
81·21	4·21	4·17	(226)	13
81·58	4·24	4·20	(224)	13

Die Θ-Werte sind eingeklammert, weil bei der komplizierten Kristallsymmetrie des Antimons keine eindeutige charakteristische Temperatur zu erwarten war. Es ist auch ein deutlicher Temperaturgang erkennbar.

Cer.

(Kristallstruktur: kubisch, flächenzentriert.)

Das Cer wurde in liebenswürdiger Weise von der Auergesellschaft überlassen.

T_m	C_p	Nr.
71·21	6·12	18
71·56	6·15	18
71·91	6·15	18
71·59	6·15	19

Die Analyse dieses Metalls, dessen Reinherstellung ausserordentlich schwierig ist, wurde von der Auergesellschaft selbst ausgeführt und ergab: Ce: 87·9%; $La—Dy$: 8·8%; Fe: 3·0%; Se: 1·0%; C: 0·2%.

Als wahrscheinlichster Wert der spezifischen Wärme ergibt sich hiermit (siehe oben) bei 71·6°

$$C_p = 6{\cdot}3,$$

woraus sich mit der oben angegebenen Näherungsformel

$$C_v = 6{\cdot}2_3$$

berechnet.

Dieser Wert liegt also erheblich über dem Dulong-Petitschen. Berechnet man das Θ mit der Lindemannschen Schmelzpunktformel (siehe unten), so findet man $\Theta = 140$. Dem würde bei der obigen Versuchstemperatur $C_p = 5{\cdot}0$ entsprechen. Diese ausserordentliche Überschreitung ist wahrscheinlich auf die Überlagerung einer durch die thermische Erregung eines Quantensprungs verursachte Anomalie zurückzuführen, wie sie kürzlich von F. Simon[1]) beschrieben wurde. Es soll

[1]) Berl. Ber. 477 (1926).

versucht werden, ein reineres Material zu beschaffen, um dann die Messungen fortzusetzen. Eine solche Anomalie ist ja gerade bei den seltenen Erdmetallen auf Grund der inneren Instabilität ihrer Atome zu erwarten, und um sie aufzufinden, wurde der Versuch unternommen.

In der Tabelle 2 sind die wahrscheinlichsten aus den Messungen sich ergebenden Θ-Werte zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt die durchschnittliche prozentuale Schwankung der beobachteten C_v-Werte um die durch die zweite Spalte festgelegte Debye-Kurve.

Tabelle 2.

Subst.	Θ	mittl. Schwank. in Prozent
Ta	243·5	0·3
Cr	486	0·3
Co	383	0·5
Ni	368	0·7
Be	1035	0·6

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass der Apparat, was Genauigkeit betrifft, sich durchaus bewährt hat. Er erwies sich auch als zuverlässig und leicht zu handhaben, so dass seiner Verwendung bei Wasserstofftemperaturen nun nichts mehr im Wege steht.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur angegeben, die es gestattet, in sehr kleinen Temperaturgebieten die mittleren spezifischen Wärmen einer grossen Anzahl von festen Körpern im Laufe einer einzigen Messung zu bestimmen.

2. Es werden im Laufe zahlreicher Versuchsreihen die spezifischen Wärmen von Tantal, Chrom, Kobalt, Nickel, Beryllium, Antimon und Cer zwischen siedendem und abgepumptem Stickstoff und (bzw. oder) zwischen siedendem und abgepumptem Sauerstoff gemessen.

3. Es werden bei Tantal, Chrom, Kobalt, Nickel und Beryllium folgende charakteristische Temperaturen berechnet:
Ta $\Theta = 243{\cdot}5$, *Cr* $\Theta = 486$, *Co* $\Theta = 383$, *Ni* $\Theta = 368$, *Be* $\Theta = 1035$.

Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.

Von

Franz Simon und Cl. von Simson.

Die spezifischen Wärmen der Ammoniumhalogenide zwischen — 70° und Zimmertemperatur.

Von

Martin Ruhemann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 27.)

§ 1. Einleitung.

Schon Ewald[1]) hatte in seiner im Nernstschen Institut ausgeführten Dissertationsarbeit gezeigt, dass die spezifischen Wärmen der Ammoniumsalze zwischen — 78° C und 0° C einen anomalen Verlauf nehmen. Er wies mit dem Mischungskalorimeter nach, dass Ammoniumchlorid, -Jodid und -Sulfat zwischen — 78° und 0° C eine grössere mittlere spezifische Wärme besitzen als zwischen 0° und + 55° C. Bei Ammoniumbromid und Ammoniumnitrat fand er zwar keine entsprechende Erscheinung, doch glaubte er angeben zu können, dass der Abfall der spezifischen Wärmen in diesem Gebiet jedenfalls schwächer sei als bei höheren Temperaturen. Da er mit dem Dilatometer keine Unstetigkeit im Ausdehnungskoeffizienten erkennen konnte, glaubte Ewald, die Annahme einer chemischen Umwandlung verwerfen und auf eine intramolekulare Umwandlung im betrachteten Temperaturgebiet schliessen zu müssen.

Simon[2]), der mit dem Vakuumkalorimeter die wahren spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids von tiefen Temperaturen an genau untersuchte, fand bis 80° abs. eine starke Analogie mit Natriumchlorid. Darauf folgte bis etwa 220° abs. ein mässiger anomaler Aufstieg, der zwischen 220° und 242·6° abs. sehr viel steiler wurde (Fig. 1). Von hier an sank die spezifische Wärme innerhalb eines wenige Grad um-

[1]) R. Ewald, Ann. d. Physik **44**, 1213 (1914).
[2]) F. Simon, Ann. d. Physik **68**, 241 (1922).

fassenden Temperaturgebietes auf den bei 220° herrschenden Wert. Für den ersten Teil des anomalen Anstiegs macht Simon die inneren Freiheitsgrade des Ammoniumradikals verantwortlich, welche bis zu 80° offenbar, wie die Analogie mit dem Natriumchlorid zeigt, vollkommen unerregt sind. Der zweite Anstieg ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine innere Umlagerung des Ammoniumradikals bedingt. Sie ist, wie Simon und v. Simson[1]) nachgewiesen haben, nicht mit einer Änderung der Kristallstruktur verbunden, jedoch von einer, wenn auch nur sehr kleinen Volumenänderung begleitet. Eine solche Umlagerung muss eine Anomalie der spezifischen Wärmen hervorrufen, wie dies von Simon näher dargelegt wurde[2]), jedoch hier mit dem Unterschied, dass die Umlagerungsenergie von der Konzentration des bereits auf der höheren Quantenstufe befindlichen Teils abhängt.

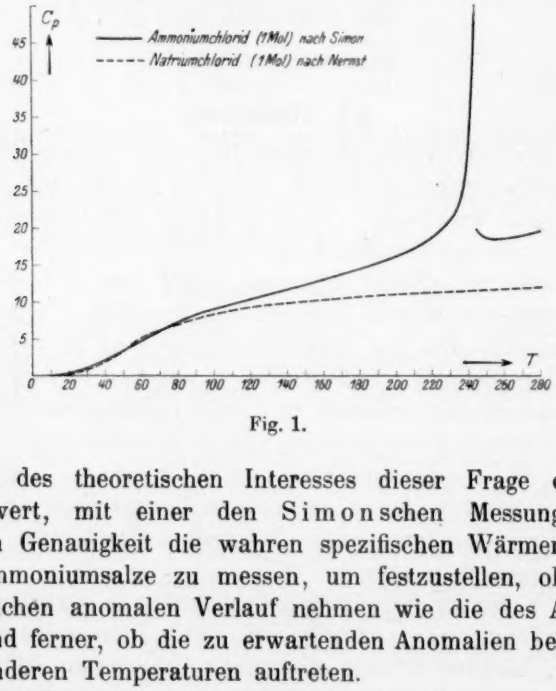


Fig. 1.

Wegen des theoretischen Interesses dieser Frage erschien es wünschenswert, mit einer den Simonschen Messungen gleichkommenden Genauigkeit die wahren spezifischen Wärmen auch der übrigen Ammoniumsalze zu messen, um festzustellen, ob dieselben einen ähnlichen anomalen Verlauf nehmen wie die des Ammoniumchlorids, und ferner, ob die zu erwartenden Anomalien bei denselben oder bei anderen Temperaturen auftreten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die vier Ammoniumhalogenide, Ammoniumchlorid, -bromid, -jodid und -fluorid von etwa 70° C bis in die Nähe von Zimmertemperatur untersucht.

[1]) „Naturwissenschaften“ **38**, 880 (1926).
[2]) Berl. Ber. **9**, 477 (1926).

§ 2. Beschreibung der Apparatur.

Der verwendete Apparat war eine vereinfachte Form des Nernstschen Vakuumkalorimeters[1]), die sich besonders für diejenigen Temperaturgebiete eignet, in denen der Temperaturunterschied zwischen Aussenbad und Kalorimeter klein gehalten werden kann, also beispielsweise bei dem hier untersuchten Temperaturgebiet, — 80° bis Zimmertemkeratur, wo die jeweilige Innentemperatur mit einem Ätherbad erreichbar ist. Es wurde auf einem äusseren Mantel[2]) verzichtet, sowie auf den Heizkreis, der bei den früheren Versuchen[3]) diesen Mantel auf der im Innern des Kalorimeters herrschenden Temperatur zu halten bestimmt war. Ferner konnten, da die Zuführungen aus dem in weiten Temperaturgebieten praktisch völlig temperaturunabhängigen Konstantan bestanden und mithin während des Versuches nicht gemessen zu werden brauchten, die hierzu notwendigen Blinddrähte fortgelassen werden. Da nun auch das zwischen Kalorimeter und Aussenmantel früher angebrachte Thermoelement fortfiel, reduzierte sich die Anzahl der Zuführungsdrähte auf vier.

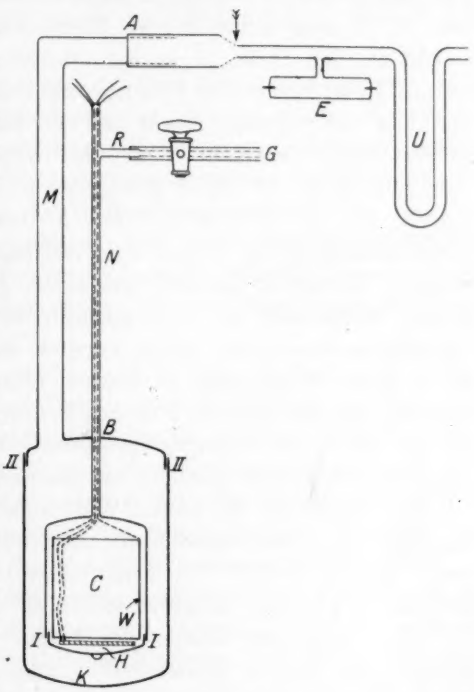


Fig. 2.

Das Kalorimeter wurde nun mit dem Aussenmantel starr verbunden, so dass die Trennung der Zuführungsdrähte vor jedem Versuch und die hiermit verbundenen relativ umständlichen Lötarbeiten fortfielen. Zum Einfüllen der Substanzen brauchte nicht mehr das Kalorimeter aus dem Aussenmantel entfernt zu werden, sondern der ge-

[1]) W. Nernst, Theor. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl. Halle 1924, S. 31 ff.

[2]) Ebenda S. 33; F. Simon loc. cit.

[3]) F. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 346 (1924).

samte Apparat wurde von der zur Pumpe führenden Rohrleitung abgezogen, wobei die Lötstellen der Zuführungsdrähte nunmehr ausserhalb des Apparates lagen und in wenigen Sekunden bewältigt werden konnten. Im einzelnen hatte der Apparat folgende Gestalt.

Das Kalorimeter C, 5 cm hoch, 4 cm weit (Fig. 2), hing an einer Neusilberkapillare N im Inneren des Mantels K (11×6 cm). Die Gefässe bestanden beide aus verzinntem Messing und konnten an den Rändern I bzw. II auf- und zugelötet werden. Ein breites Messingrohr M (11 mm lichte Weite) führte von K zur Volmer-Pumpe. Es wurde an der Stelle A in ein Glasrohr mit Picein eingekittet und konnte leicht vor jedem Versuch abgezogen werden, um ein bequemes Einfüllen der Substanz sowie das Verlöten der beiden Gefässe C und K zu gestatten. Zwischen A und der Pumpe befand sich ein Entladungsrohr E und ein U-förmig gebogenes Kühlrohr U. Die Neusilberkapillare N, die an der Stelle B mit K fest verlötet war, trug ein seitliches Ansatzrohr R, in das eine Glaskapillare G mit Hahn eingekittet wurde. Hierdurch konnte, um einen guten Wärmeausgleich zu erzielen, Wasserstoff in C eingelassen werden. Zugleich diente diese Vorrichtung dazu, vor jedem Versuch die Dichtigkeit des Lötrandes I an C durch Abdrücken zu prüfen. Das Fehlen einer solchen Vorrichtung machte sich im älteren Apparat zuweilen störend bemerkbar, da erst durch die Versuchsergebnisse gezeigt wurde, ob auch tatsächlich das Kalorimeter gasdicht verschlossen gewesen war.

Der Heizkörper H, dessen Widerstand etwa 500 Ω betrug, bestand aus dünnem, gut isoliertem Konstantandraht, der um eine dünne Kupferplatte gewickelt war. Die Kupferplatte wurde vorher mit Bakelitlack bestrichen, um gute Isolation sicher zu stellen.

Die Temperatur wurde mit einem Platindrahtwiderstand W gemessen, der ähnlich konstruiert wurde, wie die Bleidrahtwiderstände in der älteren Apparatur. Eine dünnwandige Kupfertrommel wurde mit Seide umwickelt, welche mit Bakelitlack getränkt war. Nach Trocknen des Lackes wurde der blanke Platindraht herumgelegt und wieder mit getränkter Seide umgeben. Danach wurde der Widerstand etwa 24 Stunden lang auf 150° gehalten. Der Platindraht hatte einen Durchmesser von 0·04 mm und einen Gesamtwiderstand von etwa 90 Ω bei Zimmertemperatur. Er wurde als für Thermometerzwecke geeignet von der Firma Heraeus bezogen und erwies sich als haltbar und leicht zu handhaben.

Die vier Zuleitungsdrähte von Heizkörper und Widerstandsthermometer wurden durch die Neusilberkapillare N geführt, die oben mit

Picein gasdicht verschlossen war. Die Zuführungsdrähte bestanden, soweit sie innerhalb der Apparatur verliefen, aus 0·32 mm Konstantandraht, um Temperaturunabhängigkeit zu sichern. Aussen wurden sie mit dicker Kupferlitze verlötet, die zu den Messvorrichtungen führten. Die Zuleitungswiderstände zum Thermometer wurden vor dem Versuch ein für allemal bestimmt. Sie betrugen 5·250 Ω.

Die Heizenergie wurde einer Akkumulatorbatterie von 50 Volt entnommen, aus der Spannungen von 10, 20, 30, 40 und 50 Volt abgegriffen werden konnten. Es wurde mit Spannungen von 20 bis 40 Volt geheizt.

Die Messanordnung war dieselbe, wie die in den älteren Versuchen[1]) benutzte. Die Spannungen wurden mit einem Weston-Präzisionsvoltmeter, die Stromstärken mit einem im Nebenkreis liegenden Siemens & Halskeschen Milliamperemeter mit Bandaufhängung bestimmt. Um einem Abfallen der Stromstärke während der Heizung vorzubeugen, wurde etwa eine Minute vor jeder Heizung ein Nebenkreis geschlossen, der einen Widerstand von derselben Grössenordnung wie H enthielt, und der erst unmittelbar vor dem Einschalten des Heizkreises geöffnet wurde.

Die Zeitbestimmung geschah mit Hilfe einer Stoppuhr, die automatisch beim Einschalten des Heizstromes abgedrückt wurde. Die Messung des Thermometerwiderstandes wurde mit einer grossen Kompensationsbrücke und einem Dieselhorst-Drehspulgalvanometer mit Skala und Fernrohr ausgeführt. Der Widerstand konnte auf 0·001 Ω genau bequem abgelesen werden. Bei einem Gesamtwiderstand von durchschnittlich 70 Ω entspricht dies einer Genauigkeit von 0·004°.

Wegen des verhältnismässig hohen Temperaturgebietes konnte ein Kohlensäure-Äthergemisch als Aussenbad verwendet werden, welches ohne Schwierigkeit durch allmähliches Zugiessen von Äther auf einer Temperatur gehalten werden konnte, die sich von der im Kalorimeter herrschenden nur wenig unterschied. Im allgemeinen stieg die Badtemperatur infolge der Wärmezufuhr aus der Umgebung ganz von selbst mit der dem Gang der Messung entsprechenden Geschwindigkeit.

Die zu untersuchenden Salze wurden vor der Messung 24 Stunden lang im Exsikkator getrocknet, der während mehrerer Stunden ausgepumpt wurde. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass zum mindesten nur sehr geringe Feuchtigkeitsspuren noch vorhanden waren.

---

[1]) F. Simon, Ann. d. Physik (4) **68**, 249 (1922).

§ 3. Ergebnisse der Messungen.

Die Messungsergebnisse werden in den Tabellen 1 bis 5, sowie in der Fig. 3 wiedergegeben. M bedeutet Molwärme bei konstantem Druck, WK die Wärmekapazität des Kalorimeters, t die Temperatur in Celsiusgraden. Die verschiedenen Messreihen werden durch Punkte unterschieden. Die Werte waren im allgemeinen sehr gut reproduzierbar.

Tabelle 1. Leeres Kalorimeter.

$-t$	WK	$-t$	WK
70	6·35	25	6·96
65	6·42	20	7·03
60	6·48	15	7·11
55	6·54	10	7·19
50	6·60	5	7·25
45	6·68	0	7·32
40	6·76	− 5	7·39
35	6·83	− 10	7·45
30	6·89		

Tabelle 2. Ammoniumchlorid (20·918 g = 0·390 Mol).

$-t$	M	$-t$	M
68·7	16·71	·31·3	43·10
65·6	16·81	30·5	122·52
62·7	17·06	·30·4	177·36
60·2	17·54	·29·8	41·72
57·3	17·92	·29·1	25·44
51·7	18·70	·26·0	18·76
48·6	20·05	23·3	19·60
45·5	20·49	20·6	19·80
·42·6	21·56	18·0	19·78
39·5	22·51	13·7	19·74
36·8	25·40	8·0	19·55
·34·2	28·38	2·3	19·55
32·2	34·90	− 2·6	19·60

Tabelle 3. Ammoniumbromid (47·360 g = 0·483 Mol).

$-t$	M	$-t$	M	$-t$	M
72·0	18·12	·43·2	25·44	·34·0	19·46
66·6	18·60	·42·5	25·88	·32·0	19·48
63·7	18·80	·41·7	26·02	29·9	20·06
61·3	19·04	·40·2	26·80	27·6	21·88
56·1	20·46	·39·5	27·14	25·1	21·92
53·0	21·48	·38·7	29·68	22·7	21·94
·51·1	21·76	·38·0	67·80	20·3	21·96
··49·3	22·64	37·2	33·90	14·3	21·60
·46·7	23·14	·37·2	31·58	0·8	22·80
··45·0	23·90	··37·2	21·92	− 1·7	22·60
·44·2	24·20	34·9	20·10	− 3·9	21·98

Tabelle 4. Ammoniumjodid (38·534 g = 0·266 Mol).

$-t$	M	$-t$	M	$-t$	M
74·2	21·82	·43·6	31·15	28·0	22·80
70·9	22·20	·42·5	52·38	24·5	22·80
60·7	24·10	·41·7	34·32	·18·2	24·08
50·5	25·96	·40·0	33·22	·14·9	24·73
47·7	26·86	·39·5	30·22	12·5	29·28
47·4	27·20	·38·4	24·60	4·9	21·44
·45·1	29·08	·37·0	23·22	0·6	19·12
44·1	29·88	31·1	23·06	− 2·7	18·92

Tabelle 5. Ammoniumfluorid (15·652 g = 0·422 Mol).

$-t$	M	$-t$	M	$-t$	M
69·9	12·64	·36·3	15·10	·25·0	14·26
62·1	13·50	·35·4	15·34	23·3	14·56
58·3	13·74	·34·5	15·42	20·5	14·86
50·5	14·34	·33·6	17·16	17·2	15·48
46·8	13·76	·32·7	18·52	9·9	15·56
·45·8	14·12	·31·6	18·98	4·6	15·62
·43·7	14·12	·30·7	19·44	1·6	16·06
42·9	14·08	29·7	17·56	— 1·4	16·18
·41·8	14·04	·29·5	16·92	— 7·7	15·74
·39·8	14·54	·28·5	16·02	— 10·7	15·06
·37·7	14·94	·26·9	15·22		

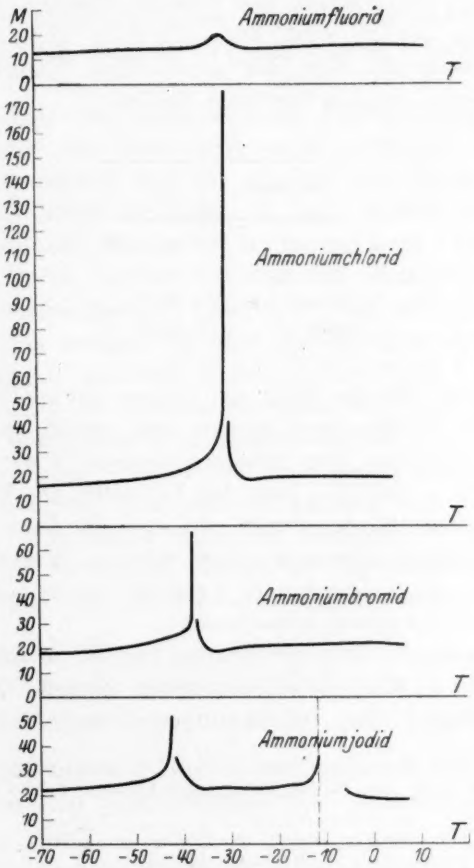


Fig. 3.

Von den Molwärmen der Tabellen ist die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters bereits abgezogen. Letztere könnte wohl zwecks Erhöhung der Messgenauigkeit noch wesentlich verkleinert werden, wovon in der vorliegenden Arbeit noch abgesehen wurde.

§ 4. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die oben angegebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass alle Ammoniumhalogenide im Gebiet zwischen — 50° und — 30° C ein anomales Verhalten ihrer spezifischen Wärmen aufweisen. Die Salze Ammoniumchlorid, -bromid und -jodid zeigen innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls einen schnellen, ziemlich beträchtlichen Anstieg, der von einem beim Chlorid und Bromid jedenfalls noch weit plötzlicheren Abstieg gefolgt wird, bis schliesslich ungefähr der vor der Anomalie herrschende Wert der spezifischen Wärme erreicht wird. Die Maxima liegen an den folgenden Stellen:

Substanz	t
Fluorid . . .	(— 30·7° C)
Chlorid . . .	— 30·4° C
Bromid . . .	— 38.0° C
Jodid	— 42.5° C

Beim Fluorid, wo der Effekt viel kleiner war als bei den anderen Salzen, und der Anstieg auch weniger steil verlief, war kein scharfes Maximum zu erkennen. Der grösste gemessene Wert der spezifischen Wärme lag bei — 30·7° C. Dass das Verhalten des Fluorids, sowohl hinsichtlich der Gestalt der Kurve wie auch der Lage des Maximums, in die Reihe nicht ganz hineinzupassen scheint, ist nicht überraschend, da das Fluorid, wie Goldschmidt[1]) gezeigt hat, im Gegensatz zu den anderen Salzen, hexagonal kristallisiert[2]).

Was die absolute Höhe der Maxima betrifft, so müssen die beobachteten Punkte als Minimalwerte angesehen werden. D. h., die grösste spezifische Wärme in dem Temperaturgebiet lag jedenfalls nicht unter

[1]) Skrifter utgitt av Det Norske Vedenskaps-Akademi i Oslo I Matem.-Naturvid. Klasse 1926, Nr. 2.

[2]) Die kleinen Erhöhungen, welche die Kurven in der Nähe des Eispunktes aufweisen, sind wohl auf die Schmelzwärme der geringen noch vorhandenen Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen.

dem gemessenen Wert. Da im steilsten Teil der Kurven die entsprechenden Energiemengen offenbar sehr gering waren, so war es nicht leicht, die Maxima wirklich zu fassen. Nur durch Verwendung recht geringer Energiezufuhr (0·8 Watt) und kleiner Heizzeiten (30 Sek.) gelang es, die Maxima überhaupt festzustellen; sonst konnte leicht darüber hinweggemessen werden, ohne mehr als eine kleine Erhöhung wahrzunehmen. Die Verwendung noch kleinerer Energiemengen und Heizzeiten erschien unratsam, da bei sehr kleinen Temperaturveränderungen die Gangkorrektion keine genügende Genauigkeit gewährt hätte. Als Beispiel für die Unbestimmtheit in der absoluten Höhe der Maxima möge die Tatsache dienen, dass, obgleich die beobachteten spezifischen Wärmen des Ammoniumchlorids im ganzen Verlauf mit denen von Simon sehr gut übereinstimmten, der höchste beobachtete Punkt in der hier vorliegenden Messung 177, bei Simon jedoch 127 cal./Grad betrug, indem Simon, wie er selbst angibt, über das Maximum herüber gemessen hat. Bei einer weiteren Verkleinerung der Energiezufuhr dürfte man sehr wohl noch einen wesentlich höheren Wert finden. Jedenfalls scheint aber der absolute Wert des Maximums beim Chlorid sehr viel höher zu liegen als beim Bromid, wo die grösste beobachtete spezifische Wärme 68° betrug und beim Bromid wesentlich höher als beim Jodid, dessem Maximum bei 52 cal./Grad lag.

Dass die Ammoniumsalze, Chlorid, Bromid und Jodid noch einen Umwandlungspunkt besitzen, an dem eine Änderung der Gitterstruktur auftritt, ist bekannt, und zwar finden Bartlett und Langmuir[3]) für Chlorid und Bromid bei Zimmertemperatur die Struktur des Cäsiumchlorids, einen Würfel aus Halogenionen, der von einem Würfel raumzentriert wird, dessen Punkte durch Ammoniumradikale dargestellt werden. Bei höheren Temperaturen nehmen nun nach Bartlett und Langmuir die beiden Salze die bekannte Struktur des Steinsalzes an, welche beim Jodid bereits bei Zimmertemperatur herrscht. Bridgman[4]) findet folgende Umwandlungstemperaturen:

Chlorid	184·3° C
Bromid	137·8° C
Jodid	— 17·6° C (extrapoliert).

Der Umwandlungspunkt des Ammoniumjodids fällt also innerhalb des hier untersuchten Temperaturintervalls. Entgegen den Ergebnissen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 84 (1921).
[2]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **52**, 91, 133 ff., 151 f. (1916).

von Bridgman zeigte sie sich noch nicht bei — 17·6°; die spezifische Wärme begann zwar bei etwa — 20° langsam anzusteigen, wie dies kurz vor Umwandlungspunkten stets der Fall ist, aber erst bei ungefähr — 12·5° setzte die eigentliche Umwandlung ein.

Zusammenfassung.

Es werden mit einer vereinfachten Form des Nernstschen Vakuumkalorimeters die wahren spezifischen Wärmen von Ammoniumfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid zwischen — 70° C und Zimmertemperatur gemessen, und ein dem von Simon beim Chlorid gefundenes analoges Verhalten auch bei den anderen festgestellt.

Über das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylionen in Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

I. Mitteilung.

Von

Augusta Unmack.

(Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule, Kopenhagen.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 27.)

Einleitung.

1. Wenn man zu einer methylalkoholischen Methylatlösung Wasser oder zu einer wässerigen Hydroxydlösung Methylalkohol gibt, wird sich ein Gleichgewicht nach dem Schema

$$OCH_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + CH_3OH$$

einstellen.

Die Grösse der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{CH_3OH}}{a_{OCH_3^-} \cdot a_{H_2O}}$$

ist nicht bekannt, und die Ansicht, wo das Gleichgewicht liegt, ist geteilt.

Carrara[1]) gibt verschiedene Werte für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung von Natriummethylat (d. h. Natrium aufgelöst in Methylalkohol) und von Natriumhydroxyd in Methylalkohol an. Anscheinend glaubt er, dass man bei der Auflösung von Natriumhydroxyd in Methylalkohol eine Lösung bekommt, die hauptsächlich Hydroxylionen enthält, was einem grossen Wert für K entspricht. Dagegen behaupten Lobry de Bruyn und Steger[2]), dass man selbst in Methylalkohol mit 50 Gewichtsprozenten Wasser viel mehr Methylat als Hydroxyd hat, was bedeutet, dass K klein ist. Zu derselben Ansicht kommen Senter und Wood[3]). Einen kleinen Wert für K hat auch kürzlich

[1]) Gazzetta Chimica Italiana [I], **26**, 119 (1896).

[2]) Rec. Trav. Chim. **18**, 41 (1899) und Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 333 und 336 (1904).

[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1070 (1915).

Faurholt[1]) bei Versuchen in Wasser mit wenig Methylalkohol wahrscheinlich gemacht.

Vorliegende Arbeit ist ausgeführt in der Hoffnung, etwas genauere Kenntnis über die Grösse der Gleichgewichtskonstante K zu erhalten. In dieser Abhandlung werden zuerst die Hauptprinzipien der Untersuchungsmethoden besprochen; danach wird untersucht, was man aus den schon in der Literatur vorliegenden Daten schliessen kann. In einer folgenden zweiten Mitteilung wird der Versuch gemacht, K mittels eigener elektrometrischer Versuche zu bestimmen.

2. Der Zahlenwert von K hängt von der Skala ab, in der man die Aktivität der betreffenden Stoffe angibt.

Wenn man die Verhältnisse in verschiedenen Mischungen von Methylalkohol und Wasser vergleichen will, ist es praktisch, die Aktivität sowohl von Methylalkohol als auch von Wasser so anzugeben, dass die Aktivität der reinen Lösungsmittel gleich 1 gesetzt wird. Die Aktivität in einer Mischung kann man dann dem Verhältnis zwischen dem Partialdruck der betreffenden Komponente in der Mischung und deren Dampfdruck im reinen Zustand gleichsetzen.

Bezeichnet man die Aktivität von Methylalkohol, nach der eben beschriebenen Weise berechnet, für eine Mischung L mit $\Pi_L(M)$ die Aktivität von Wasser analog mit $\Pi_L(W)$, so wird der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{a_L(OH^-) \cdot \Pi_L(M)}{a_L(OCH_3^-) \cdot \Pi_L(W)}$$

worin $a_L(OH^-)$ und $a_L(OCH_3^-)$ die Aktivität der Hydroxylionen bzw. Methylationen bedeutet.

Die Werte von $\Pi_L(M) : \Pi_L(W)$ für die verschiedenen Methylalkohol-Wassermischungen sind nach Bergströms[2]) Bestimmungen der Zusammensetzung des Dampfes beim Kochpunkt berechnet, wobei angenommen wurde, dass der Dampf bei der hier benutzten Temperatur ($t = 18°$) die gleiche Zusammensetzung hat wie beim Kochpunkt.

Will man nicht nur das Verhältnis der Aktivitäten von Methylalkohol und Wasser kennen, sondern auch die einzelnen Werte selbst, muss man ausser der Zusammensetzung des Dampfes noch den totalen Dampfdruck (p) der Mischung bei der betreffenden Temperatur kennen. Die Werte für p sind durch Interpolation von Konowalows[3]) Messungen gefunden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 85 (1927).

[2]) Bihang t. Järnkontorets Ann., Stockholm, **11**, 1028 (1910). Bergström gibt an, dass vielleicht eine unbedeutende Rückdestillation stattgefunden hat; in diesem Fall wird der Methylalkoholprozent ein wenig zu hoch gefunden.

[3]) Wied. Ann. **14**, 34 (1881).

Tabelle 1. Aktivität von CH_3OH und H_2O in Gemischen ($t = 18°$).

CH_3OH in Lösung		Molprozent CH_3OH in Dampf (Bergström)	p (Konowalow)	$\Pi_L(M) : \Pi_L(W)$	$\Pi_L(M)$	$\Pi_L(W)$
Gewichtsprozent	Molprozent					
100	100	100	89·4	∞	1·000	0·000
90	83·50	93·94	(79·0)[1]	2.688	0·830	0·309
80	69·20	88·20	(69·0)	1·296	0·681	0·525
72·3	59·48	(84·1)[1]	63·0	1·154	0·593	0·646
70	56·75	82·93	(61·0)	0·842	0·566	0·672
63·6	49·57	(79·4)	55·0	0·668	0·489	0·731
60	45·80	77·60	(54·0)	0·601	0·469	0·780
50	36·00	72·34	(48·0)	0·453	0·388	0·857
49·26	35·33	(71·8)	47·0	0·441	0·378	0·855
40	27·30	66·34	(41·5)	0·342	0·308	0·901
30	19·45	59·49	(35·0)	0·334	0·233	0·915
24·54	15·45	(54·4)	31·1	0·207	0·189	0·915
20	12·30	49·79	(28·5)	0·172	0·159	0·923
10	5·89	33·10	(22·0)	0·086	0·081	0·950
5	2·87	18·40	(19·0)	0·039	0·039	1·000
0	0	0	15·5	0·000	0·000	1·000

In Tabelle 1 sind erstens die für die Zusammensetzung des Dampfes und für die Dampfdrucke benutzten Werte angeführt. Dann folgen die daraus berechneten Aktivitäten von Methylalkohol und Wasser. Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Aktivität der Komponenten von dem Mischungsverhältnis.

Für Lösungen, die die eine Komponente in grossem Überschuss enthalten, so dass man diese Komponente als Lösungsmittel, die andere als gelösten Stoff bezeichnen kann, wird es sich oft als bequem erweisen, wenn man das Verhältnis zwischen Molarität und Aktivität der Komponente, die sich nur in geringer Menge vorfindet, kennt.

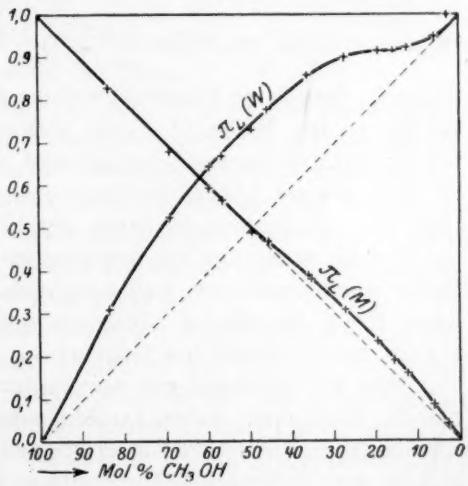


Fig. 1.
Aktivität von $CH_3OH(\Pi_L(M))$ u. von $H_2O(\Pi_L(W))$ in CH_3OH—H_2O-Gemischen. ($t = 18°$.)

[1]) Die in Klammer angegebenen Zahlen sind aus den anderen durch Interpolation gefunden.

Aus den Kurven in Fig. 1 bekommt man für wenig Methylalkohol in Wasser

$$\Pi_W(M) = 0{\cdot}0136 \cdot 100\, x_M = 0{\cdot}0136 \cdot 100 \frac{m_M}{m_M + 55{\cdot}5}.$$

x_M bedeutet Molbruch, m_M Molarität von Methylalkohol. Wenn m_M ganz klein ist, erhält man

$$\Pi_W(M) = \frac{0{\cdot}0136 \cdot 100}{55{\cdot}5} \cdot m_M = 0{\cdot}0245\, m_M.$$

In analoger Weise findet man für wenig Wasser in Methylalkohol

$$\Pi_M(W) = 0{\cdot}0187 \cdot 100 \cdot x_W = 0{\cdot}0187 \cdot 100 \cdot \frac{m_W}{m_W + 24{\cdot}9} \sim 0{\cdot}0751 \cdot m_W$$

wo x_W Molbruch, m_W Molarität des Wassers angibt.

3. Werden die Aktivitäten von Wasser und Methylalkohol in der oben beschriebenen Weise definiert, und bedeuten $[OH^-]_L$ und $[OCH_3^-]_L$ die Normalität der betreffenden Ionen, kann man für eine beliebige Lösung (L) die Funktion

$$K' = \frac{[OH^-]_L \cdot \Pi_L(M)}{[OCH_3^-]_L \cdot \Pi_L(W)}$$

berechnen.

Die Grösse K' unterscheidet sich von der früher definierten Grösse

$$K = \frac{a_L(OH^-) \cdot \Pi_L(M)}{a_L(OCH_3^-) \cdot \Pi_L(W)}$$

dadurch, dass keine Rücksicht auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen genommen ist. Während K eine wirkliche Konstante, unabhängig von Ionenkonzentration und Lösungsmittel, ist, muss man für die Funktion K' eine gewisse Abhängigkeit sowohl von der Ionenkonzentration als auch von der Zusammensetzung des Lösungsmittels erwarten.

Die Änderung mit der Ionenkonzentration wird jedoch für mässig kleine Konzentrationen wahrscheinlich nicht gross sein, da im Ausdruck für K' sowohl im Zähler als auch im Nenner die Aktivität von einem monovalenten Ion eingeht.

Was die Änderung mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels betrifft, kann man nichts darüber aussagen, wie gross sie sein wird, solange man nicht die Verteilungskoeffizienten der beiden Ionen zwischen den zu vergleichenden Lösungsmitteln kennt. Nur wenn das Verhältnis zwischen den beiden Verteilungskoeffizienten konstant ist, wird K' unabhängig von dem Lösungsmittel sein.

Da die zwei hier beteiligten Ionen einander ziemlich ähnlich sind, ist es jedoch wahrscheinlich, dass K' sich nicht sehr mit dem Mischungsverhältnis ändern wird.

4. Zur Bestimmung der Grösse K' kann man verschiedene Methoden benutzen. Das Prinzip der Methoden wird im allgemeinen das folgende sein:

Geht man von einer Lösung einer Base[1]) in einer Mischung von Methylalkohol und Wasser (speziell in einer der reinen Lösungsmittel) aus, und ändert nach und nach das Mischungsverhältnis, so wird dies einen doppelten Einfluss auf die Eigenschaften der aufgelösten Base haben.

Erstens werden sich die Eigenschaften der Base ändern, da das Gleichgewicht zwischen Methylat- und Hydroxylionen verschoben wird, und man daher nach und nach von einer Hydroxydlösung zu einer Methylatlösung geht. Diese Wirkung soll der Kürze wegen im folgenden als Gleichgewichtswirkung bezeichnet werden.

Zweitens wird die Änderung des Mediums bewirken, dass sich die Eigenschaften aller anwesenden Moleküle (z. B. Leitfähigkeit, Löslichkeit u. a. m.) ändern. Diese Wirkung wollen wir Mediumwirkung nennen.

Wenn man für eine oder andere Eigenschaft entweder durch Messung oder durch Berechnung die Grösse der Mediumwirkung bestimmen kann, kann man durch Vergleich mit der beobachteten Wirkung finden, wie gross die Gleichgewichtswirkung ist.

In der Regel wird es schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, sein, die Mediumwirkung genau zu berechnen.

Um diese Grösse zu finden ist man darauf angewiesen, zu bestimmen wie gross sie ist für einen ähnlichen Stoff, der keiner chemischen Umwandlung unterliegt, wenn sich das Mischungverhältnis ändert.

Welche Eigenschaft der Basen man zu Bestimmung von K' am besten untersucht, lässt sich kaum voraussagen. Am besten ist es natürlich eine Eigenschaft zu finden, für welche die Mediumwirkung klein und die Gleichgewichtswirkung gross ist.

Ob man die besten Resultate bekommt, wenn man das Verhalten in Wasser mit wenig Alkohol oder in Alkohol mit wenig Wasser untersucht, hängt von der Grösse von K' ab. Ist K' viel grösser als 1, werden sich die methylalkoholischen Lösungen besser eignen, da schon ein geringer Wasserzusatz eine bedeutende Hydroxylionenbildung, also eine grosse Gleichgewichtsverschiebung, bewirkt, während ein kleiner Zusatz von Methylalkohol zu Wasser nur eine unbedeutende Bildung

[1]) Im folgenden wird eine Mischung von Hydroxyd und Methylat einfach mit dem Wort Base bezeichnet. Analog wird das Wort Baseion als gemeinschaftliche Bezeichnung für Hydroxyl- und Methylation angewandt. In den Formeln wird mit $NaOR$ (resp. OR^-) eine Mischung von beiden angegeben.

von Methylationen mit sich führt, d. h. eine geringe Gleichgewichtsverschiebung. Ist dagegen K' viel kleiner als 1, wird sich das Verhalten in den wässerigen Lösungen besser zur Bestimmung von K' eignen.

Von den verschiedenen Eigenschaften mit deren Änderung man K' eventuell bestimmen kann, wollen wir im folgenden diskutieren:

A. Leitfähigkeiten von basischen Lösungen.

B. Löslichkeitsbestimmungen einer Base.

C. Gefrierpunktserniedrigung für eine Base.

D. Reaktionsgeschwindigkeit von Prozessen, woran Basen teilnehmen.

Ferner wird in einer zweiten Mitteilung der Versuch gemacht K' mittels elektrometrischen Wasserstoffionenmessungen zu bestimmen.

A. Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen.

Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Methylationen und Hydroxylionen kann dadurch geschehen, dass man untersucht, wie sich die Leitfähigkeiten von Basenlösungen mit dem Mischungsverhältnis Methylalkohol : Wasser ändern, und diese Änderung mit der entsprechenden Änderung für Salze derselben Ionentype vergleicht.

Beschränkt man sich auf mono-monovalente Elektrolyte und nimmt an, dass die Mediumwirkung auf die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung für Elektrolyte mit einigermassen derselben Ionengrösse annähernd gleich ist, kann man für jede Methylalkohol-Wassermischuug den Wert berechnen, den die Leitfähigkeit haben sollte, wenn die Basenlösung entweder ausschliesslich Methylat oder Hydroxyd enthielte. Durch Vergleich mit den gemessenen Leitfähigkeiten kann man dann einen Begriff bekommen, wieviel Methylat und Hydroxyd sich in der Lösung findet.

Das zum Vergleich notwendige Material ist teils aus einer Arbeit von Jones, Lindsay und Carroll[1]) genommen, wo die Leitfähigkeiten von Kaliumjodid, Natriumjodid und Lithiumnitrat in Methylalkohol-Wassermischungen bei 0° und 25° angegeben sind, teils aus einer Arbeit von Tjimstra[2]), der die Leitfähigkeit von Basenlösungen bei 18° gemessen hat. Endlich ist der Wert für Natriumhydroxyd in reinem Wasser aus Kohlrausch und Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte (2. Aufl. 1916) entnommen.

Die molaren Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung ($\mu_L(x)$) sind aus den genannten Messungen durch graphische Extrapolation

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 129 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 345 (1904).

gefunden, indem die für Konzentrationen kleiner als $^1/_{64}$ n gefundenen Leitfähigkeitswerte als Ordinate, die Quadratwurzel der Konzentration als Abszisse aufgetragen wurden. In so gut wie allen Fällen erhielt man dadurch nahezu gerade Linien, deren Schnittpunkte mit der Ordinatenachse als die Werte für unendliche Verdünnung genommen wurden.

Um den Einfluss des Mediums auf die Leitfähigkeiten der verschiedenen Salze vergleichen zu können, wurde danach das Verhältnis zwischen den molaren Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung in der Lösung L und in Wasser ($\mu_L(x) : \mu_W(x)$) bei 0° und 25° berechnet. Die Werte dieses Verhältnisses bei 18° wurden dann durch Interpolation gefunden.

Die auf diese Weise gefundenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt, während Fig. 2 den Zusammenhang zwischen dem genannten Verhältnis und dem Mischungsverhältnis Methylalkohol : Wasser[1]) angibt.

Tabelle 2. Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung in CH_3OH-H_2O-Gemischen.

Mol-proz. CH_3OH	KJ			NaJ			$LiNO_3$			$NaOR$	
	$\mu_L(0°)$	$\mu_L(25°)$	$\frac{\mu_L}{\mu_W}(18°)$	$\mu_L(0°)$	$\mu_L(25°)$	$\frac{\mu_L}{\mu_W}(18°)$	$\mu_L(0°)$	$\mu_L(25°)$	$\frac{\mu_L}{\mu_W}(18°)$	$\mu_L(18°)$	$\frac{\mu_L}{\mu_W}(18°)$
100	75	110	0·813	67	94	0·839	66	90	0·944	85	0·391
88·34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	78	0·359
80·07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	0·327
71·13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66	0·304
62·41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67	0·308
61·1	46	77	0·546	—	—	—	—	—	—	—	—
56·74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68	0·310
54·1	—	—	—	36	65	0·537	32	61	0·576	—	—
45·72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	0·322
42·9	39	73	0·502	—	—	—	—	—	—	—	—
41·69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73	0·336
29·5	38	74	0·503	32	63	0·509	28	58	0·535	—	—
26·91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87	0·400
22·1	39	80	0·537	—	—	—	—	—	—	—	—
15·73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	107	0·492
12·7	—	—	—	40	77	0·626	32	71	0·644	—	—
9·9	50	100	0·675	—	—	—	—	—	—	—	—
0	80	144	1·000	67	121	1·000	57	75	1·000	217	1·000

[1]) Tjimstra gibt das Mischungsverhältnis in Gewichtsprozente an, während Jones, Lindsay und Carroll Kubikzentimeter CH_3OH in 100 cm³ Lösung angeben. Bevor man in Molekülprozente umrechnen kann, muss man zuerst berechnen wieviel Gramm CH_3OH sich in 100 cm³ Lösung findet, wobei das spez. Gewicht von Methylalkohol gleich 0·796 gesetzt wurde; mit Hilfe von einer Tabelle (bei 15° geltend) in Landolt-Börnstein (S. 453, 5. Aufl. 1923) wurde danach Gewichtsprozent und daraus endlich Molekülprozent berechnet.

Wie man sieht, fallen die Kurven für Kaliumjodid, Natriumjodid und Lithiumnitrat recht gut zusammen, während die Kurve für die Basenlösungen stark von den drei anderen abweicht.

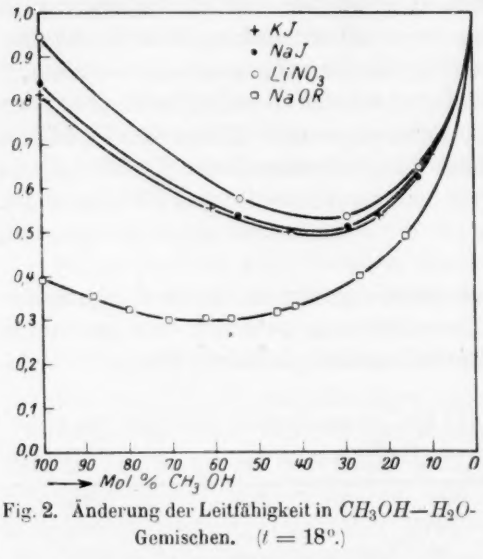


Fig. 2. Änderung der Leitfähigkeit in $CH_3OH—H_2O$-Gemischen. ($t = 18°$.)

In Fig. 3 ist die für die Basenlösung gefundene Kurve zusammen mit den Kurven gezeichnet, die man erwarten sollte, wenn man ausschliesslich Natriummethylat oder Natriumhydroxyd hätte, vorausgesetzt, dass die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung von beiden Stoffen sich ebenso wie die von Natriumjodid ändern. Schon eine unmittelbare Betrachtung der Kurven zeigt, dass K' wahrscheinlich kleiner als 1 ist. Von 0 bis zu 25 Molekülprozente Wasser fällt die Kurve für die Basenmischungen beinahe mit der Methylatkurve zusammen, während schon ein weit kleinerer Zusatz von Methylalkohol zu Wasser einen deutlichen Unterschied der Kurven für die Basenmischung und Natriumhydroxyd gibt.

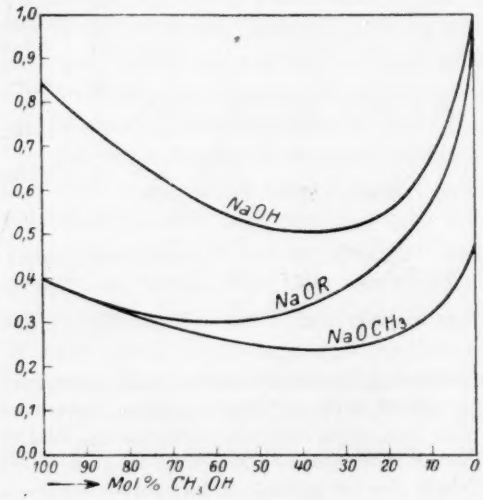


Fig. 3. Änderung der Leitfähigkeit von $NaOH$, $NaOR$ und $NaOCH_3$ in $CH_3OH—H_2O$-Gemischen.

Will man einen Zahlenwert für K' berechnen, kann man die Annahme machen, dass

$$\mu_L(NaOR) = \mu_L(NaOH) \cdot x + \mu_L(NaOCH_3) \cdot (1 - x)$$

ist, worin x den Teil der Basen, der sich als Hydroxyd, $1 - x$ den Teil, der sich als Methylat findet, bedeutet,

während $\mu_L(NaOH)$ und $\mu_L(NaOCH_3)$ die Leitfähigkeiten angeben, die man für reine Hydroxyd- bzw. Methylatlösung erwarten sollte, und $\mu_L(NaOR)$ die für die Mischung gefundene Leitfähigkeit ist.

Ist x nach dieser Gleichung bestimmt, erhält man für K'

$$K' = \frac{[OH^-]_L \cdot \Pi_L(M)}{[OCH_3^-]_L \cdot \Pi_L(W)} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)}.$$

Tabelle 3. K' durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt ($t = 18^o$).

Molproz. CH_3OH	$\Pi_L(M) : \Pi_L(W)$[1]	$\frac{\mu_L(NaOCH_3)}{\mu_W(NaOH)}$	$\frac{\mu_L(NaOR)}{\mu_W(NaOH)}$	$\frac{\mu_L(NaOH)}{\mu_W(NaOH)}$	$x : (1-x)$	K'
100	∞	0·40	0·40	0·84		
90	89 : 18	0·36	0·36	0·75	0 : 39	
80	79 : 36	0·32	0·33	0·68	1 : 35	0·06
70	69 : 51	0·29	0·31	0·61	2 : 31	0·08
60	59 : 64	0·27	0·30	0·56	3 : 26	0·11
50	50 : 74	0·25	0·31	0·52	6 : 21	0·19
40	42 : 83	0·24	0·34	0·51	10 : 17	0·30
35	38 : 87	0·24	0·36	0·51	12 : 15	0·35
30	33 : 89	0·25	0·38	0·52	13 : 14	0·34
25	29 : 90	0·26	0·41	0·53	15 : 12	0·40
20	24 : 91	0·27	0·45	0·56	18 : 11	0·43
15	19 : 92	0·29	0·50	0·60	21 : 10	0·43
10	13 : 93	0·32	0·58	0·68	26 : 10	0·36
5	7 : 95	0·38	0·70	0·79	32 : 9	0·26
0	0	0·48	1·00	1·00		

In Tabelle 3 ist die Berechnung von K' für verschiedene Methylalkohol-Wassermischungen durchgeführt. Die Werte für die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung von Natriummethylat, Basenmischungen und Natriumhydroxyd sind aus den Kurven in Fig. 3 entnommen. Als Einheit ist die Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd in Wasser gewählt.

Sieht man von den Lösungen, bei denen das Verhältnis zwischen Hydroxyl- und Methylat-Ionenkonzentration sehr verschieden von 1 und deshalb $x : (1-x)$ und damit K' besonders unsicher ist, ab, so stimmen die Werte von K' ziemlich gut überein.

Als Mittelwert für K' in Lösungen mit 10—40 Molekülprozent Wasser erhält man $K' = 0{\cdot}35$. Für methylalkoholreiche Mischungen zeigen die Werte von K' eine deutliche Abnahme.

B. Bestimmung durch Löslichkeitsbestimmungen.

Diese Methode hat Faurholt[2]) zur angenäherten Bestimmung des Gleichgewichts Methylation-Hydroxylion angewandt.

[1]) Fig. 1 entnommen.

[2]) Loc. cit. S. 350.

Faurholt bestimmt die Löslichkeitsänderung von Calciumhydroxyd und Bleichlorid beim Übergang von reinem Wasser zu 1 m Methylalkohol bei 18° und findet, dass die Löslichkeit von Bleichlorid ungefähr 12% abnimmt (von 0·0337 bis 0·0295 Mol pro Liter), während sich die Löslichkeit von Calciumhydroxyd nur um etwa 6% ändert (von 0·0231 bis 0·0217). Diesen Unterschied schreibt er dem Prozess $OH^- + CH_3OH \rightarrow OCH_3^- + H_2O$ zu, bei welchem Hydroxylionen entfernt werden.

Indem Faurholt die Aktivität des Wassers, die in beiden Lösungen fast dieselbe ist, gleich 1 und an Stelle der Aktivität des Methylalkohols dessen molare Konzentration setzt, findet er $K_{(F)} = 10^{+1·2}$.

Führt man den bei vorliegender Arbeit für die Aktivitäten von Methylalkohol und Wasser benutzten Massstab ein, erhält man daraus $K' = 0·40$, da für 1 m Methylalkohol $H_L(M) = 0·025$[1]) und $H_L(W) = 0·98$ ist.

Faurholts Berechnung ist nur angenähert. Genauer ist es, wenn man nach folgender Weise rechnet:

Nimmt man an, dass sich die Löslichkeitsprodukte von Bleichlorid und Calciumhydroxyd bei Zusatz von einem Molekül Methylalkohol gleichviel ändern, was nicht unwahrscheinlich ist, da die beiden Stoffe von derselben Ionentype sind und ungefähr dieselbe Löslichkeit haben, wird das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxyd in 1 mol. Methylalkohol

$$4a^3 \cdot \left(\frac{0·0295}{0·0337}\right)^3$$

sein, worin a die Löslichkeit in reinem Wasser bedeutet.

In 1 mol. Methylalkohol, der mit Calciumhydroxyd gesättigt ist, findet Faurholt

$$[Ca^{++}] = a \cdot \frac{0·0217}{0·0231}.$$

Bei Benutzung des obenstehenden Löslichkeitsproduktes erhält man daraus

$$[OH] = \sqrt{\frac{4a^3 \cdot 0·0231 \cdot 0·0295^3}{a \cdot 0·0217 \cdot 0·0337^3}} = 2a \cdot 0·84.$$

Ferner hat man

$$[OH^-] + [OCH_3^-] = 2a \cdot 0·94$$

und deshalb

$$[OCH_3^-] = 2a \cdot 0·10.$$

[1]) Siehe S. 352.

Man erhält dann

$$K' = \frac{0.84}{0.10} \cdot \frac{0.025}{0.98} = 0.21 .$$

C. Bestimmung durch Gefrierpunktsbestimmungen.

Vergleicht man die Gefrierpunktserniedrigung, die man für eine wässerige Lösung mit a Molen Methylalkohol und b Molen Natriumhydroxyd pro Liter erhält, mit der Erniedrigung für eine Lösung mit a Molen Methylalkohol und b Molen Natriumchlorid, muss man eine kleinere Erniedrigung in der Basenlösung als in der Natriumchloridlösung erwarten. Die Reaktion

$$OH^- + CH_3OH \rightarrow OCH_3^- + H_2O$$

bewirkt nämlich, dass sich weniger fremde Moleküle in der ersten Lösung vorfinden.

Ist x die Anzahl Moleküle Methylalkohol, die auf Grund dieser Reaktion verschwindet, wird das Verhältnis zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen in den zwei Lösungen durch

$$\frac{\Delta_{NaOR}}{\Delta_{NaCl}} = \frac{a + 2b - x}{a + 2b}$$

gegeben sein.

Ist x nach dieser Gleichung berechnet, findet man K' aus

$$K' = \frac{b - x}{x} \cdot \frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)} .$$

In der Literatur liegen leider keine geeignete Gefrierpunktsbestimmungen vor. Um zu sehen, ob man mit dieser Methode einigermassen gute Bestimmungen von K' erwarten darf, ist für eine 1 mol. Methylalkohol berechnet worden, wieviel Elektrolyt ($NaCl$ bzw. $NaOR$) zugesetzt werden muss, um einen Unterschied zwischen den beiden Gefrierpunkten von etwa 0·05° zu bekommen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass K' einen Wert von 0·3 hat, und dass die molare Gefrierpunktsdepression, selbst bei diesen recht grossen Konzentrationen, gleich 1·85° gesetzt werden kann. Ferner sind die Grenzwerte, die für K' gefunden werden, wenn jeder Gefrierpunkt mit einem Fehler von 0·005° bestimmt wird, berechnet worden.

Die Rechnung ergibt, dass in 1 mol. Methylalkohol der Gefrierpunkt einer 0·35 mol. Natriumchloridlösung gleich $\div 3{\cdot}145° \pm 0{\cdot}005$, der Gefrierpunkt einer Basenlösung von derselben Konzentration $\div 3{\cdot}095° \pm 0{\cdot}005$ wird. Die entsprechenden K'-Werte variieren von 0·25 bis 0·38.

Eine entsprechende Rechnung für 5 mol. Methylalkohol gibt, dass die Gefrierpunkte für 0·1 mol. *NaCl* bzw. 0·1 mol. *NaOR* $-9{\cdot}620^{\circ} \pm 0{\cdot}005$ und $9{\cdot}565^{\circ} \pm 0{\cdot}005$ sind. Die K'-Werte variieren hier von 0·24 bis 0·41.

Danach scheint die Methode ziemlich geeignet und wert, experimentell geprüft zu werden.

D. Bestimmung durch Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen.

1. Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen sind nicht gut geeignet, die Gleichgewichtslage zu bestimmen, da die Kenntnis der Mediumwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist, um für die Mediumwirkung genügend korrigieren zu können; doch hat diese Methode vor den andern hier diskutierten den Vorteil, dass man direkt zwischen Methylat- und Hydroxylionen trennen kann. Es ist nämlich in manchen Fällen möglich, nicht nur die Bruttogeschwindigkeit, sondern auch das Mengenverhältnis zwischen den bei der Reaktion gebildeten Verbindungen, hier also Methoxyl- und Hydroxylverbindungen zu bestimmen.

Eben auf Grund einer solchen Untersuchung haben Lobry de Bruyn und Steger[1]) zuerst gefunden, dass das Gleichgewicht selbst in Methylalkohol mit 50 Gewichtsprozent Wasser zugunsten der Methylationen liegt.

2. Lobry de Bruyn und Steger haben die Reaktion zwischen Dinitrobenzol und Mischungen von Natriummethylat und Natriumhydroxyd untersucht. Die Reaktion vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + OCH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ OCH_3 \end{cases} + NO_2^- \qquad \text{(I)}$$

$$C_6H_4(NO_2)_2 + OH^- \rightarrow C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases} + NO_2^- \qquad \text{(IIa)}$$

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases} + OH^- \rightarrow C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ O^- \end{cases} + H_2O. \qquad \text{(IIb)}$$

Der letzte Prozess verläuft so schnell, dass es nur die beiden ersten sind, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Lobry de Bruyn und Steger bestimmen die Bruttogeschwindigkeitskonstante durch Titration der Alkalinität der Lösung; ausserdem

[1]) Loc. cit. S. 349.

bestimmen sie auf kolorimetrischem Wege die gebildete Phenolatmenge [1]). Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstante für den Prozess I mit $k_L(OCH_3^-)$, für den Prozess IIa mit $k_L(OH^-)$ und die Bruttogeschwindigkeitskonstante mit $k_L(OR^-)$, hat man

$$\frac{dc_{OR}}{dc} = k_L(OR^-) \cdot [OR^-]_L [C_6H_4(NO_2)_2]$$
$$= (k_L(OH^-) \cdot [OH^-]_L + k_L(OCH_3^-)[OCH_3^-]_L) \cdot [C_6H_4(NO_2)_2]$$

oder

$$k_L(OR^-) \cdot [OR^-]_L = k_L(OH^-) \cdot [OH^-]_L + k_L(OCH_3^-) \cdot [OCH_3^-]_L. \quad (3)$$

Ausserdem hat man

$$\frac{k_L(OCH_3^-) \cdot [OCH_3^-]_L}{k_L(OH^-) \cdot [OH^-]_L} = \frac{\text{Molprozent Anisol}}{\text{Molprozent Phenolat}} \quad (4)$$

Lobry de Bruyn und Steger nehmen nun an, dass die Geschwindigkeitskonstanten für Prozess I und IIa gleich gross sind und setzen deshalb

$$\frac{[OCH_3^-]_L}{[OH^-]_L} = \frac{\text{Molprozent Anisol}}{\text{Molprozent Phenolat}}.$$

Diese Annahme kann nur als eine erste sehr grobe Annäherung gelten. Doch muss man Lobry de Bruyn und Steger darin Recht geben, dass die Tatsache, dass in Methylalkohol mit 50 Gewichtsprozenten Wasser etwa 150mal soviel Anisol wie Phenolat gebildet wird, dafür spricht, dass das Gleichgewicht zugunsten der Methylationenbildung liegt.

Dieses Resultat wird durch das Mengenverhältnis zwischen Methoxyl- und Hydroxylverbindungen bei einigen anderen Prozessen gestützt.

Senter und Wood [2]) untersuchten den Prozess

$$CH_2Br \cdot COO^- + OR^- \rightarrow CH_2OR \cdot COO^- + Br^-$$

und Faurholt [3]) hat den Prozess $CO_2 + OR^- \rightarrow CO_2OR^-$ in verschiedenen Mischungen von Methylalkohol und Wasser untersucht.

---

[1]) Wenn die Bestimmung von dem Verhältnis Methoxylverbindung : Hydroxylverbindung irgendeinen Wert haben soll, muss man sich zuvor davon überzeugen, dass von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Produkten nicht die Rede ist. Eine solche Untersuchung haben Lobry de Bruyn und Steger nicht ausgeführt. Aus diesem Grunde sind ihre Versuche mit 40%, 20% und 10% CH_3OH unten nicht mitgenommen, da sie diese so ausführten, dass sie die Mischungen längere Zeit kochten. Bei den hier benutzten Versuchen ist die genannte Bedingung jedoch sicher erfüllt.

[2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1070 (1915). Senter und Wood haben durch Versuche gezeigt, dass keine Umwandlung von Hydroxyl- zu Methoxylverbindung stattfindet.

[3]) Loc. cit. S. 350. $CO_2OCH_3^-$ wandelt sich zwar nach und nach zu HCO_3^- um aber die Verwandlung geht so langsam vor sich, dass sie keine nennenswerte Rolle bei der Bestimmung des Verhältnisses $CO_2OCH_3^-$: HCO_3^- spielt.

Tabelle 4. Verhältnis zwischen gebildeten Mengen von Methoxyl- und Hydroxylverbindung.

Molprozente CH_3OH	$C_6H_4(NO_2)_2 + OR^-$ t = 25° Lobry de Bruyn und Steger	$CH_2BrCOO^- + OR^-$ t = 52·4° Senter und Wood	$CO_2 + OR^-$ t = 0° Faurholt
100		(98 : 2)	
77·1		94 : 6	
69·2	206 : 1[1])		
56·8	175 : 1		
54·1		84 : 16	
45·8	168 : 1		
36·0	147 : 1		
29·5		79 : 21	
12·5		64 : 36	
7·8			88 : 12
4·6		37·5 : 62·5	
3·0			69 : 31
1·8			58 : 42

Die Resultate sind zusammen mit denen von Lobry de Bruyn und Steger in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie man sieht, bildet sich selbst in Lösungen mit recht grossem Wassergehalt reichliche Menge Methoxylverbindung.

Eine Betrachtung des Verhältnisses zwischen den gebildeten Mengen Methoxyl- und Hydroxylverbindung gibt somit als Resultat, dass K' wahrscheinlich nicht gross ist, aber eine zahlenmässige Bestimmung von K' kann man auf diesem Wege nicht erhalten, da das Verhältnis zwischen den beiden Geschwindigkeitskonstanten nicht bekannt ist.

3. Der Mangel der Kenntnis der Mediumwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit macht es auch schwierig, K' dadurch zu bestimmen, dass man die Änderung der Bruttoreaktions-Geschwindigkeitskonstante mit den Alkoholprozenten studiert, also ein Verfahren, das ganz analog dem ist, das bei den drei früher besprochenen Methoden benutzt worden ist. Auch hier muss man die Mediumwirkung von der Gleichgewichtswirkung trennen. Um dies machen zu können, muss man Untersuchungen von Reaktionen wie I und II haben:

$$A + OR^- \rightarrow B_1 \qquad \text{(I)}$$

$$A + X^- \rightarrow B_2 \qquad \text{(II)}$$

worin A am besten gleich oder wenigstens von derselben Type in den beiden Prozessen sein soll.

[1]) Die Zahlen weichen ein wenig von den von Lobry de Bruyn und Steger gegebenen ab, weil diese bei der Berechnung nicht Rücksicht darauf genommen haben, dass bei der Phenolatbildung zwei Mole Hydroxyl verbraucht werden.

Das Material, das über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von dem Mischungsverhältnis Methylalkohol : Wasser vorliegt, besteht für Prozess I hauptsächlich im folgenden:

a) $C_6H_4(NO_2)_2 + NaOR$ untersucht bei 25° in 100—50 gewichtsprozentigem CH_3OH von Lobry de Bruyn und Steger[1],

b) $CH_3J + NaOR$ untersucht bei 25° in 100—0prozentigem CH_3OH von Lobry de Bruyn und Steger[2],

c) $C_6H_3(NO_2)_2Cl + NaOR$ untersucht bei 25° in 100—60 gewichtsprozentigem CH_3OH von Lulofs[3],

d) $CH_2BrCOONa + NaOR$ (und analoge) untersucht bei 64° in 100 bis 99·7 gewichtsprozentigem CH_3OH von Høst-Madsen[4], und bei 52·4° in 100—0prozentigem CH_3OH von Senter und Wood[5],

e) $CH_3COOCH_3 + NaOR$ untersucht bei 50° in 100—25 volumprozentigem CH_3OH von Kremann[6], $RCOOCH_3 + NaOR$ untersucht bei 25° in 90—30 gewichtsprozentigem CH_3OH von Jones, McCombie und Scarborough[7].

Wie man sieht sind nur die Prozesse b und d im ganzen Bereich untersucht.

Die Resultate dieser beiden Prozesse sind in Tabelle 5 bzw. 6 zusammengestellt. Für beide Prozesse übertrifft die Mediumwirkung bei weitem die Gleichgewichtswirkung. Um dieses zu zeigen, ist die Gleichgewichtswirkung für die K'-Werte 0·1, 1 und 10 berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen, indem die Mediumwirkung gleich Null gesetzt ist.

Die Berechnung wurde folgendermassen ausgeführt:

Wenn keine Mediumwirkung vorhanden ist, hat man für eine beliebige Lösung:

$$k_L(OH^-) = k_W(OH^-)$$
$$k_L(OCH_3^-) = k_M(OCH_3^-),$$

worin $k_L(OH^-)$ und $k_L(OCH_3^-)$ die Geschwindigkeitskonstanten in Mischung L, während $k_W(OH^-)$ und $k_M(OCH_3^-)$ die Geschwindigkeits-

[1] Loc. cit. S. 349 und S. 360.

[2] Rec. Trav. Chim. **18**, 311 (1899) und Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 336 (1904).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 341 (1904).

[4] Kritiske Studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser. Disputats København 1912 und Journ. Chem. Soc. **103**, 965 (1913).

[5] Loc. cit. S. 361.

[6] Monatsh. f. Chemie (Wien) **26**, 279 (1905).

[7] Journ. Chem. Soc. **123**, 2688 (1923).

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten für den Prozess: $CH_3J + NaOR$ ($t = 25°$; c_{CH_3J} = etwa 0·025; $c_{NaOR} = 0{\cdot}0489$).

Gewichtsprozent CH_3OH	Molprozent CH_3OH	$k_L(OR)$ (Zeit in Min)	$\frac{k_L(OR)}{k_M(OCH_3)}$	$\frac{k_L(OR)}{k_M(OCH_3)}$ berechnet für:		
				$K' = 0{\cdot}1$	$K' = 1{\cdot}0$	$K' = 10$
100	100	0·032	1·00	1·00	1·00	1·00
90	83·5	0·038	1·19	0·97	0·76	0·31
80	69·2	0·0415	1·30	0·94	0·62	0·22
70	56·8	0·0435	1·36	0·91	0·53	0·19
60	45·8	0·041	1·28	0·88	0·46	0·18
50	36·0	0·039	1·22	0·84	0·40	0·16
40	27·3	0·029	0·81	0·80	0·34	0·15
30	19·4	0·021	0·66	0·72	0·30	0·15
20	12·3	0·014	0·44	0·64	0·26	0·14
10	5·9	0·0082	0·26	0·47	0·20	0·13
0	0	0·0040	0·125	0·125	0·125	0·125

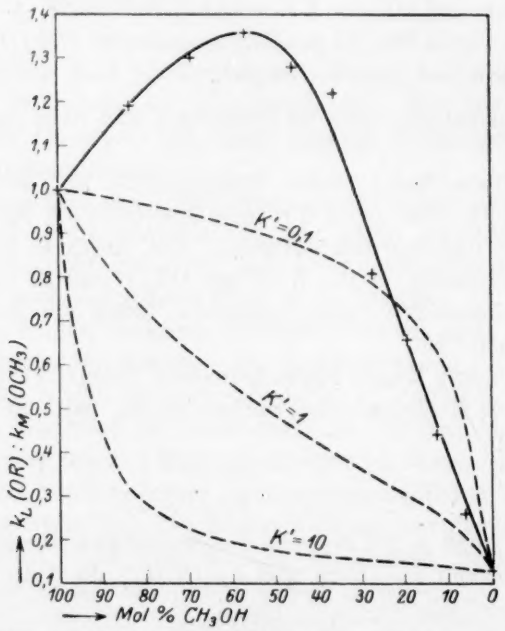


Fig. 4. Änderung der Geschwindigkeitskonstante für die Prozesse: $CH_3J + OR^-$.

konstanten in reinem Wasser bzw. reinem Methylalkohol sind. Führt man diese Ausdrücke in (3) ein, erhält man:

$$k_L(OR^-)[OR^-]_L = k_W(OH^-)[OH^-]_L + k_M(OCH_3^-) \cdot [OCH_3^-]_L. \quad (5)$$

In dieser Gleichung kennt man ausser $k_W(OH^-)$ und $k_M(OCH_3^-)$ die Grösse $[OR^-]_L = [OH^-]_L + [OCH_3^-]_L$.

Tabelle 6. Geschwindigkeitskonstanten für den Prozess: $CH_2BrCOONa + NaOR$ ($t = 52{\cdot}4°$; $c_{CH_2BrCOONa} = c_{NaOR} = 0{\cdot}1$).

Volumprozent CH_3OH	Molprozent CH_3OH	$k_L(OR)$ (Zeit in Min.)	$\frac{k_L(OR)}{k_M(OCH_3)}$	$\frac{k_L(OR)}{k_M(OCH_3)}$ berechnet für:		
				$K' = 0{\cdot}1$	$K' = 1{\cdot}0$	$K' = 10$
100	100	0·00024	1·00	1·00	1·00	1·00
90	77·1	0·00030	1·25	1·01	1·09	1·21
75	54·1	0·00044	1·83	1·03	1·14	1·23
50	29·5	0·00054	2·25	1·05	1·18	1·24
40	22·1	0·00056	2·33	1·06	1·19	1·24
25	12·7	0·00055	2·29	1·09	1·21	1·24
10	4·6	0·00042	1·75	1·15	1·24	1·25
0	0	0·00030	1·25	1·25	1·25	1·25

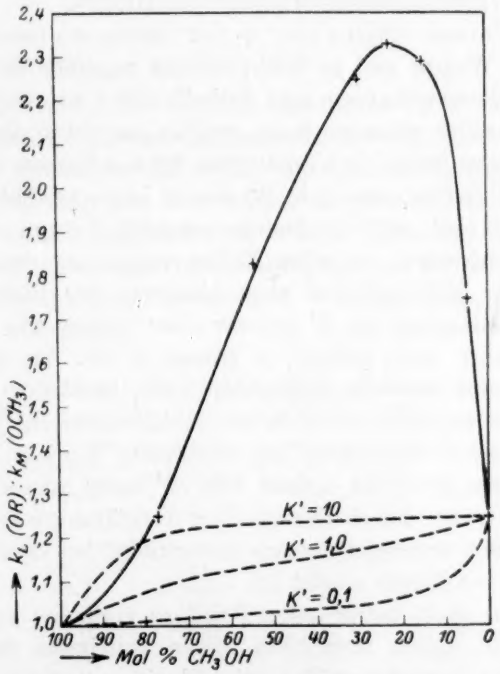


Fig. 5. Änderung der Geschwindigkeitskonstante für die Prozesse: $CH_2BrCOO^- + OR^-$.

Vorausgesetzt, dass K' bekannt ist, hat man weiter

$$\frac{[OH^-]_L}{[OCH_3^-]_L} = K' \cdot \frac{\Pi_L(W)}{\Pi_L(M)}.$$

Durch Einsetzen in (5) bekommt man schliesslich:

$$k_L(OR^-) = k_W(OH^-)\frac{1}{\frac{1}{K'}\cdot\frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)}+1} + k_M(OCH_3^-)\cdot\frac{1}{K'\cdot\frac{\Pi_L(W)}{\Pi_L(M)}+1}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man für eine beliebige Mischung die Geschwindigkeitskonstante berechnen, die man erhalten würde, wenn keine Mediumwirkung vorhanden wäre.

Die so erhaltenen Werte sind mit den experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt. Fig. 4 und 5 geben eine graphische Darstellung der Resultate. Das Verhältnis zwischen der Bruttogeschwindigkeitskonstante in einer Mischung und der Geschwindigkeitskonstante in reinem Methylalkohol ist hier in seiner Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen.

Für den Prozess $CH_2BrCOO^- + OR^-$ haben die Geschwindigkeitskonstanten in Wasser und in Methylalkohol ungefähr denselben Wert. Die drei berechneten Kurven sind deshalb nicht so verschieden, dass man etwas darüber aussagen kann, welche von ihnen die wahrscheinlichste ist. Anders liegen die Verhältnisse für den Prozess $CH_3J + OR^-$. Die Geschwindigkeitskonstante in Wasser ist hier ungefähr 8mal kleiner als in Methylalkohol, und die drei berechneten Kurven verlaufen deshalb sehr verschieden. In allen Fällen verursacht zwar ein Zusatz von Wasser zu Methylalkohol eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten, gleichgültig ob K' grösser oder kleiner als 1 ist. Diese Abnahme ist aber umso grösser, je grösser K' ist. Da man an Stelle der Abnahme eine deutliche Steigerung findet, muss man es für wahrscheinlich ansehen, dass die K'-Werte verhältnismässig klein sind, da dann die Gleichgewichtswirkung am leichtesten überkompensiert wird.

4. Will man über die Grösse von K' mehr wissen, muss man sich über die Grösse der Mediumwirkung Aufklärung verschaffen, z. B. indem man einen analogen Prozess untersucht, bei dem das Baseion durch ein anderes Anion ersetzt ist.

Die beiden oben betrachteten Prozesse verlaufen nach verschiedenen Schemen, indem man beim ersten annehmen muss, dass er zwischen einem ungeladenen Molekül und einem Ion verläuft

$$CH_3J + OR^- \rightarrow CH_3OR + J^-,$$

der andere dagegen zwischen zwei gleich geladene Ionen[1])

$$CH_2Br\cdot COO^- + OR^- \rightarrow CH_2OR\cdot COO^- + Br^-.$$

[1]) Zeigt sich dadurch, dass die Geschwindigkeitskonstante von der Anfangskonzentration abhängt und sich bei Salzzusatz ändert. Vgl. J. N. Brønsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

Während für den letzten Prozess überhaupt keine untersuchte Reaktion als Vergleichsmaterial gefunden wurde, gelang es, für den ersten wenigstens eine zu finden, die im ganzen Mischungsbereich untersucht war. Es ist dies die von Bohnson[1]) untersuchte Spaltung von Wasserstoffperoxyd bei Zusatz von Natriumjodid.

Nach Walton[2]) verläuft diese Spaltung nach dem Schema:

$$H_2O_2 + J^- \rightarrow H_2O + JO^-$$
$$H_2O + JO^- \rightarrow H_2O + J^- + O,$$

wobei nur der erste Prozess die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Man bekommt also:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{J^-} \cdot c_{H_2O_2}$$

oder, da sich die Jodidkonzentration bei dem Prozess nicht ändert:

$$\frac{dc}{dt} = k' \cdot c_{H_2O_2}.$$

Bohnson benutzt den letzten Ausdruck; da er aber bei allen Versuchen dieselbe Natriumjodidkonzentration hat, wird das Verhältnis zwischen den k'-Werten, die er für verschiedene Lösungen findet, das gleiche sein, wie zwischen den k-Werten. Bohnsons Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt; es wurde auch hier das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in einer beliebigen Lösung (L) und in reinem Methylalkohol berechnet. Wie man sieht, ist die Mediumwirkung sehr bedeutend.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstanten für den Prozess $H_2O_2 + NaJ$ ($t = 25°$; $c_{H_2O_2} = 0{\cdot}12$ bis $0{\cdot}15$; $c_{NaJ} = 0{\cdot}02053$).

Gewichtsprozent CH_3OH	Molprozent CH_3OH	k_L	$\frac{k_L}{k_M}$
100	100	23·0	1·00
93·5	89·0	24·7	1·07
70·8	57·9	31·3	1·36
46·0	32·4	44·3	1·93
34·5	22·9	55·6	2·42
24·0	15·1	70·9	3·08
0	0	128·7	5·60

Nimmt man nun an, dass die Mediumwirkung auf die Geschwindigkeitskonstanten für die Prozesse

[1]) L. Bohnson, Journ. Physic. Chemistry **24**, 677 (1920).
[2]) J. H. Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904).

$$\text{Ia.}\quad CH_3J + OH^- \rightarrow CH_3OH + J^-$$
$$\text{Ib.}\quad CH_3J + OCH_3^- \rightarrow CH_3OCH_3 + J^-$$
$$\text{II.}\quad H_2O_2 + J^- \rightarrow H_2O + JO^-$$

annähernd gleich ist, kann K' auf folgende Weise berechnet werden.

Für eine beliebige Lösung berechnet man nach den Formeln:

$$k_L(OH^-) = k_W(OH^-) \cdot \left(\frac{k_L}{k_W}\right)_{II}$$

$$k_L(OCH_3^-) = k_M(OCH_3^-) \cdot \left(\frac{k_L}{k_M}\right)_{II}$$

die Geschwindigkeitskonstanten, die man unter diese Voraussetzung für Ia und Ib erwarten soll.

Tabelle 8. K' aus Geschwindigkeitsmessungen bestimmt ($t = 25°$).

Mol-prozent CH_3OH	$\frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)}$ [1]	$\frac{k_L(OH)}{k_M(OCH_3)}$ (ber.)	$\frac{k_L(OCH_3)}{k_M(OCH_3)}$ (ber.)	$\frac{k_L(OR)}{k_M(OCH_3)}$ (eksp.)	$x : (1-x)$	K'
100		0·023	1·00	1·00		
89·0	88 : 20	0·024	1·07	1·14		
57·9	57 : 67	0·031	1·36	1·36		
32·4	36 : 88	0·043	1·93	1·04	89 : 100	0·36
22·9	27 : 91	0·054	2·42	0·76	166 : 71	0·69
15·1	19 : 92	0·069	3·08	0·53	255 : 46	1·13
0		0·125	5·60	0·125		

Die Resultate dieser Berechnung sind in Tabelle 8 Kolonne 3 und 4 angeführt, wobei die Geschwindigkeitskonstante in reinem Alkohol $[k_M(OCH_3^-)]$ gleich 1 gesetzt wurde. Durch Vergleich mit den für Prozess I experimentell gefundenen Werten [2] des Verhältnisses $k_L(OR^-) : k_M(OCH_3^-)$ (Tabelle 8, Kolonne 5) kann man den Bruchteil x von den Baseionen bestimmen, der sich als Hydroxylionen vorfindet. Die Berechnung geschieht mittels des Ausdruckes:

$$\frac{k_L(OR^-)}{k_M(OCH_3^-)} = \frac{k_L(OH^-)}{k_M(OCH_3^-)} \cdot x + \frac{k_L(OCH_3^-)}{k_M(OCH_3^-)} \cdot (1-x).$$

Ist x bekannt, findet man K' aus:

$$K' = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\Pi_L(M)}{\Pi_L(W)}.$$

[1] Fig. 1 entnommen.

[2] Die Werte sind der Fig. 4 entnommen.

Die Resultate sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Wie man sieht, variieren die auf diese Weise berechneten K'-Werte so stark, dass man daraus nicht viel schliessen kann.

Zusammenfassung.

Aus Leitfähigkeits-, Löslichkeits- und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurde versucht, eine Gleichgewichtskonstante für den Prozess:

$$OH^- + CH_3OH \rightleftarrows OCH_3^- + H_2O$$

zu berechnen.

Als Gleichgewichtskonstante wurde die Funktion

$$K' = \frac{[OH^-] \cdot a_{CH_3OH}}{[OCH_3^-] \cdot a_{H_2O}}$$

benutzt. Die Aktivitäten von Methylalkohol und Wasser, a_{CH_3OH} und a_{H_2O}, wurden durch deren Dampfdrucke gemessen (diejenige der reinen Flüssigkeiten gleich I gesetzt), und die Konzentrationen der Ionen $[OH^-]$ und $[OCH_3^-]$, im Mol pro Liter angegeben. Diese Funktion K' ist keine absolute Konstante, sondern ist sowohl von der Ionenkonzentration, als auch von dem Verhältnis Methylalkol : Wasser etwas abhängig. Wahrscheinlich ändert sie sich jedoch nicht stark.

Die verschiedenen Methoden ergaben folgende Resultate:

Leitfähigkeitsmessungen als Mittelwert: $K' = 0.35$
Löslichkeitsbestimmungen : $K' = 0.20$.

Aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen konnte man nur schliessen, dass K' wahrscheinlich kleiner als I ist.

Als vorläufig wahrscheinlichster Wert wird $K' = 0.35$ vorgeschlagen.

Wahrscheinlich wird man mittels Gefrierpunktsbestimmungen brauchbare Werte von K' erhalten können.

Vorliegende Arbeit ist unter Leitung von Prof. Dr. Niels Bjerrum ausgeführt. Ich ergreife gern die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein reges Interesse bestens zu danken.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in strömender Schwefelsäure.

Von

M. Straumanis.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 9. 27.)

Bringt man chemisch reines Zink in verdünnte Schwefelsäure, der etwas Nickelsulfat zugesetzt ist, so scheidet sich das edlere Metall aufs Zink nieder und beschleunigt dessen Auflösung. Die Methode[1]), die früher zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit benutzt wurde, hatte aber den Nachteil, dass der Niederschlag infolge des Rührens fortwährend von der Zinkplatte in grösseren oder kleineren Stücken abgetrennt wurde; damit war natürlich ein Fallen der Auflösungsgeschwindigkeit verbunden. Ausserdem war die Geschwindigkeit, mit der sich die Flüssigkeit an der Platte vorbeibewegte, wegen der gleichzeitigen Bewegung von Flüssigkeit und Rührer, unbekannt. Es galt deshalb eine Methode zu finden, die die Beseitigung der genannten Nachteile erlaubte.

Das Prinzip der Methode, mit der das Ziel annähernd erreicht werden kann, ist folgendes: die sich lösende Platte[1]) wird in horizontaler Lage unbeweglich befestigt; senkrecht zu ihr bewegt sich von oben ein Säurestrom von bestimmter und konstanter Geschwindigkeit, umspült die Platte und wird dann in einen Behälter, der sich im Thermostaten befindet, zurückgepumpt; von dort fliesst die Flüssigkeit durch ein Heberrohr wieder auf die Platte zurück usw. Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit durch den Querschnitt des Rohres geht, kann in Kubikzentimetern pro Minute ausgedrückt werden.

1. Der Auflösungsapparat.

In Fig. 1 sind die Hauptteile des Apparates schematisch dargestellt. Die Zinkplatte[2]) wird mit einer Wachs-Paraffinmischung an das Glastischchen *a* angeklebt, so dass nur die obere Fläche der Wirkung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 417 (1925); auch Acta Univers. Latriensis **15**, 364 (1926).

[2]) Über deren Herstellung: Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 735 (1914).

der Säure ausgesetzt ist; dann wird das Ganze in das Rohr b des Apparates hineingelassen, nachdem der Glasschliff c gelöst worden ist (dieses kann aber nur nach dem Auseinandernehmen der Gummiverbindungen s_1 und s_3 geschehen). Der Zufluss der Säure erfolgt aus dem Rundkolben d, der sich im Thermostaten befindet, und zwar durch

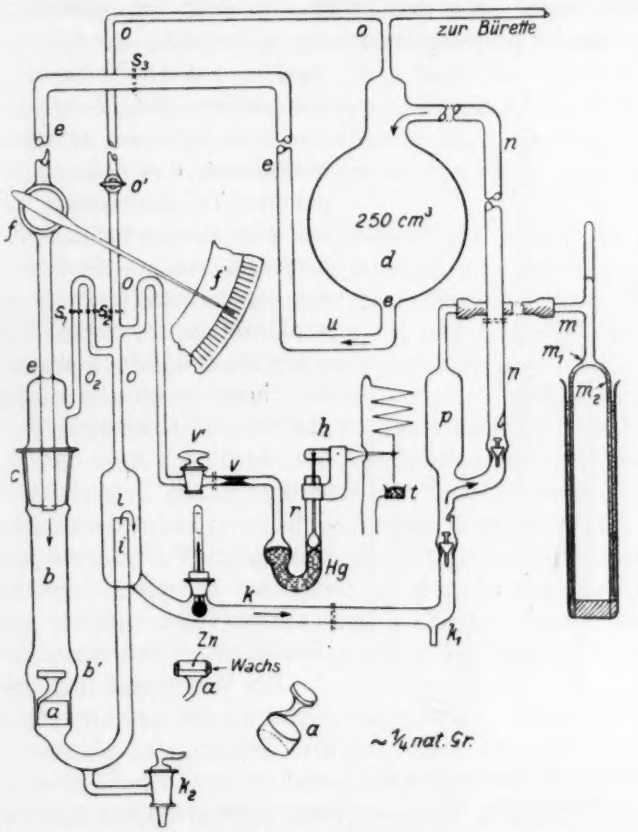


Fig. 1. Apparat zur Auflösung von Metallen in strömenden Säuren.

den Heber e. Die Durchflussgeschwindigkeit der Säure kann mittels des Hahnes f reguliert werden; die Skala f', deren Teilstriche vorher auf die Geschwindigkeit der Säure (in Kubikzentimetern pro Minute) bezogen worden sind, erleichtert die Einstellung. Die Höhe der Säure im Auflösungsgefäss b wird durch das kommunizierende Rohr i immer auf demselben Niveau gehalten. Aus i fliesst die Säure durch k weiter und gelangt in die Pumpe p. Die Öffnung k' ist während des Versuches durch einen

Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossen. Die Pumpe[2]) p wird durch den Kompressor m in Tätigkeit gesetzt. Dieser besteht aus zwei ineinandergeschobenen Glasröhren m_1 und m_2, deren Zwischenraum mit Paraffinöl ausgefüllt und mit Quecksilber unterschichtet ist. Der Kompressor wird mittels eines mechanischen Antriebs und Motors in Bewegung gesetzt (auf der Zeichnung nicht angegeben). Dadurch, dass m_1 von der Antriebsvorrichtung in die Höhe gehoben wird, während m_2 auf der Stelle bleibt, da es am unteren Ende befestigt ist, wird Gas in p periodisch komprimiert und ausgedehnt, und dadurch die Druckpumpe in Tätigkeit gesetzt. Die Flüssigkeit wird durch n in den Rundkolben d befördert, von wo sie ihren Kreislauf von neuem antreten kann. Die Säure wird sich also im Apparate senkrecht gegen die Zinkplatte bewegen, solange die Pumpe p arbeitet; dabei ist die Durchflussgeschwindigkeit nur von der Stellung des Hahnes f abhängig, da die Druckdifferenzen, die sich in i und d notwendig bilden müssten (die Pumpe kann ja schneller arbeiten, als durch f zufliesst), sich durch das Rohr o bequem ausgleichen können, sobald der Hahn o' geöffnet ist.

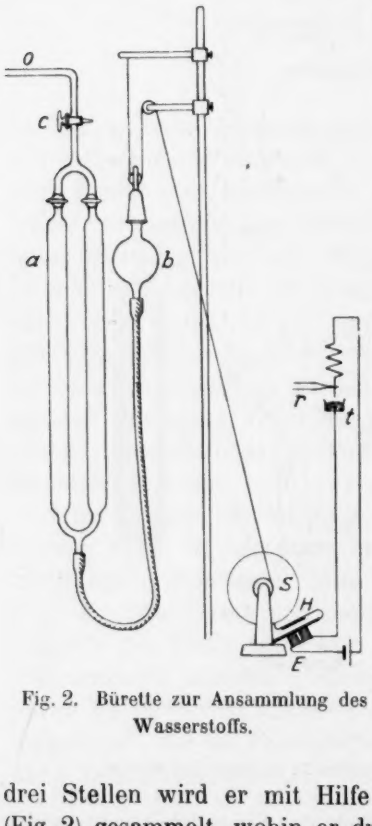


Fig. 2. Bürette zur Ansammlung des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff, der sich bei der Auflösung des Zinks entwickelt, steigt zum Teil in b nach oben, zum Teil wird er mit dem Säurestrom mitgerissen und entweicht durch i, kommt aber auch teilweise nach d; von diesen drei Stellen wird er mit Hilfe des Niveaurohres b in der Bürette a (Fig. 2) gesammelt, wohin er durch Rohr o und o (Fig. 1) gelangt.

Da die Auflösung des Zinks oft über 14 Stunden dauerte, so wurde der Versuch schon abends begonnen, der Apparat arbeitete ununterbrochen die ganze Nacht, und am Morgen wurden dann, nach Beendigung der Induktionsperiode, die notwendigen Volummessungen aus-

[2]) Darüber näher: M. Straumanis, Zeitschr. f. angew. Chemie **39**, 1500 (1926).

geführt. Da sich aber über Nacht Wasserstoff bis zu 200 cm³ entwickelte, so war eine automatische Niveauregulierung notwendig. Dieses wurde mit Hilfe des Regulators r (Fig. 1) erreicht. Durch die Tätigkeit der Pumpe hervorgerufenen Druckänderungen im Apparate, werden auf das Quecksilber Hg des Regulators r übertragen, das seinerseits wieder den Hebelarm h in Bewegung setzt. Die periodischen Schwankungen lassen sich mit Hilfe der Verengung v mässigen und mit dem Hahne v' feiner regulieren. Das Ende des Armes h ist mit einer federnden Nadel verbunden, deren Platinspitze den Strom durch das Quecksilber des Näpfchens t schliessen kann (Fig. 2). Die Höhe des Näpfchens ist mit Hilfe einer Schraube verstellbar (auf der Zeichnung nicht angegeben).

Die Wasserstoffansammlung und zugleich die Aufstellung des Versuches wurde folgendermassen vorgenommen. Es wurde zuerst, wie schon beschrieben, die Zinkplatte auf dem Glastischchen in das Rohr b eingeführt, und der Apparat bei c, s_1, s_2 und s_3 geschlossen. Dann wurde die vorbereitete Säure (250 cm³) durch k' in den Rundkolben d gepumpt (vorher mussten aber die Hähne f, o', v' und k_2 geschlossen werden). Das Gefäss d befand sich im Thermostat und wurde immer auf 25° erwärmt. Während nun die Säure diese Temperatur annahm, wurden die Büretten (Fig. 2) mit Hilfe von b mit Wasser gefüllt und mit dem Dreiweghahn c geschlossen. Alsdann wurde der Hahn f (Fig. 1) ganz geöffnet, und die Pumpe p in Tätigkeit gesetzt; infolgedessen (k' ist geschlossen!) stieg die Flüssigkeit im Rohr e und floss dann im Heber e herunter ins Auflösungsgefäss b. Gleich darauf wurde der Hahn o' geöffnet und durch Einstellen von f der Flüssigkeit die nötige Geschwindigkeit gegeben.

Beginnt nun die Wasserstoffentwicklung, so entweicht das Gas durch o und den Dreiweghahn c (Fig. 2) nach aussen. Es wird deshalb das Rohr o mit Hilfe von c mit einer oder mit beiden Büretten (besondere Hähne!) verbunden; der Wasserstoff gelangt in letztere, dabei hebt sich aber das Niveau in b. Das Gefäss b wird deshalb so weit heruntergelassen, bis die Flüssigkeit in der Bürette und b auf gleichem Niveau steht. Ist dieses erreicht, so wird sofort der Hahn v' des Regulators r (Fig. 1) geöffnet, und das Näpfchen t so hoch gestellt, dass die Platinspitze die Quecksilberfläche gerade nicht mehr berührt. Wächst nun wegen der Wasserstoffentwicklung der Druck im Apparate, so macht die Nadel tiefere Bewegungen und berührt die Quecksilberoberfläche. Infolgedessen fliesst der Strom durch den Elektromagneten E (Fig. 2), zieht die Spitze des Hammers H von der Scheibe S, wodurch

das Gefäss b etwas sinkt. Letzteres geschieht so lange, bis sich im Apparat Atmosphärendruck einstellt, was erreicht wird, sobald die Flüssigkeitsoberflächen in der Bürette und in b auf einem Niveau stehen. Auf diese Weise konnte der Druck im Apparat dem Atmosphärendruck gleichgehalten werden; auch nach vielen Stunden zeigten sich nur geringe Druckdifferenzen, die natürlich wieder leicht beseitigt werden konnten.

Um den Apparat nach dem Versuch zu entleeren und zu reinigen, wird zuerst die Säure durch die Hähne k_2 und k' (Fig. 1) abgelassen. Der Rest der Säure im Rundkolben d wird durch das Seitenrohr (auf der Zeichnung nicht dargestellt) bei u abgesogen. Dann nimmt man das Tischchen a nebst der Zinkplatte heraus, schliesst den Apparat von neuem und pumpt in üblicher Weise destilliertes Wasser hinein; dann entleert man ihn wieder, nachdem das Wasser einigemal herumgekreist ist. Solch eine Ausspülung wurde zweimal wiederholt.

Der Auflösungsprozess verläuft in diesem Apparat viel regelmässiger: das Abfallen des Niederschlags findet verhältnismässig selten statt, auch die Konstanten schwanken weniger, als die mit der alten Methode erhaltenen.

Mit diesem Apparat wurden nun folgende Untersuchungen durchgeführt: es wurde 1. die Abhängigkeit der Dauer der Induktionsperioden und der Geschwindigkeitskonstanten[1]) von der Menge des zur Säure zugesetzten Salzes des edleren Metalles bestimmt, 2. wurde untersucht, wie die Sulfate des Nickels, Kupfers, Kobalts, Silbers, Wismuts und das Goldchlorid in verschiedenen Konzentrationen zur Schwefelsäure zugesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks beeinflussen, 3. wurden Versuche angestellt, um die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Säure bei gleichbleibender Menge des zugesetzten Salzes des edleren Metalles zu ermitteln, 4. wurden die Auflösungsgeschwindigkeiten unter gleichen Umständen aber bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten der Säure untereinander verglichen und 5. wurden Versuche unternommen, um die kleinsten Mengen von $NiSO_4$ zu bestimmen, die noch die Beschleunigung der Auflösung des Zinks und Cadmiums bewirken.

2. Ergebnisse der Untersuchungen.

1. Frühere Versuche haben gezeigt, dass es zweckmässig ist, die Menge des zur Säure zugesetzten edleren Metalles in Mol auf 1 cm² der sich lösenden Zinkoberfläche zu beziehen. Deshalb bedeutet z. B.

[1]) Über deren Berechnung: Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 418 (1925).

in den nun folgenden Tabellen der Ausdruck $Ni\ 6 \cdot 10^{-6}$ M., dass zur Säure $6 \cdot 10^{-6}$ Mol Nickelsulfat pro cm^2 der Zinkoberfläche zugegeben worden sind. Um also die Gesamtmenge zu erfahren, ist die Zahl mit der Grösse der Zinkoberfläche zu multiplizieren. Das Volum der Säure betrug in allen Versuchen 250 cm^3, die Temperatur des Thermostaten 25°, die Durchflussgeschwindigkeit der Säure im Apparat 250 cm^3 pro Minute; dabei war der innere Durchmesser des Glasrohres b (Fig. 1) 1·8 cm und der äussere der Erweiterung b' 2·65 cm (Wandstärke 1·4 mm). Diese Abmessungen wurden in allen Versuchen eingehalten. D ist der Durchmesser der sich lösenden Platte.

Was den Anfang des Auflösungsprozesses, die Induktionsperiode betrifft, so haben die Versuche durchweg gezeigt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit eine gerade Linie ist. Letzteres trifft aber nur in dem Falle zu, wenn keine Abbröckelung des Niederschlags von der Platte während der Induktionsperiode stattfindet. Solche Versuche lassen sich am besten mit Schwefelsäure durchführen, der $CuSO_4$ oder $NiSO_4$ in geringen Mengen zugegeben sind. Findet dagegen während der Auflösung ein Abfallen des Niederschlags statt, so beobachtet man nach jedem Abfall eine Verminderung der Wasserstoffentwicklung und man erhält in Abhängigkeit von der Zeit eine gebrochene Linie. Die betreffenden Versuche sind in der Tabelle 1 angeführt.

Versuch 27 zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit (in Kubikmillimetern H_2 pro Minute $\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$) der Zinkplatte, als kein Abfallen des Niederschlags beobachtet werden konnte; während der Ausführung des Versuchs 96 wurde dagegen dann und wann eine Abbröckelung des Silberniederschlags bemerkt (diese Stellen sind mit * bezeichnet). Da nun die Induktionsperioden aller Versuche den angeführten ähnlich sind, so wird in den unten folgenden Tabellen der Verlauf jener nicht wiedergegeben werden.

Die Dauer der Induktionsperide hängt ausser anderen Umständen[1]) auch von der Konzentration des edleren Metalls in der Säure ab, und zwar fällt sie um so länger aus, je kleiner die Konzentration des zugefügten Salzes ist. In Fig. 3 ist auf der Ordinate die Dauer der Induktionsperiode in Minuten und auf der Abszisse der Logarithmus der Nickelkonzentration aufgetragen. Die Zahlen bedeuten die laufenden Nummern der Versuche.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 433 (1925).

Tabelle 1. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Mol $CuSO_4$ (Versuch 27) und $4 \cdot 10^{-5}$ Mol $AgSO_4$ (Versuch 96).

Versuch 27. $D = 1{\cdot}29$ cm				Versuch 96. $D = 1{\cdot}28$ cm			
Zeit in Min.	Volum des H_2 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	Zeit in Min.	Volum des H_2 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
40	2·8	53·8	—	40	1·33	26	—
80	8·7	112	—	80	4·37	59*	—
120	17·5	169	—	120	8·27	76	—
160	28·6	213	—	160	13·9	109	—
200	43·3	283	—	200	22·6	170	—
240	61·3	340	—	240	33·0	203	—
280	82·0	400	—	280	45·6	246*	—
320	105·2	446	—	320	58·7	256	—
360	131·4	507	—	360	72·6	272*	—
400	161·0	570	—	400	85·1	244	—
440	192·0	596	—	440	98·1	255	—
460	207·4	—	1382	480	112·2	276	—
480	222·6	588	1382	520	126·2	274	—
500	237·4	—	1365	540	133·9	—	—
520	251·7	559	1357	560	141·1	291	615·5
540	264·4	—	1322	580	148·5	—	625·5
560	278·8	521	1328	600	156·0	291	636·3
		Mittel: $K = 1356$		620	163·4	—	640·4
				640	170·8	—	643·1
						Mittel: $K = 632{\cdot}0$	

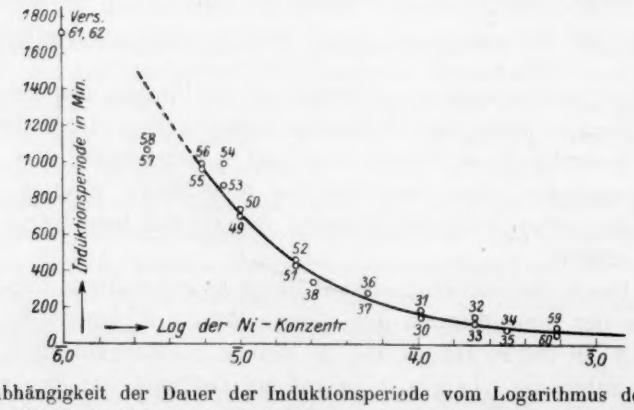


Fig. 3. Abhängigkeit der Dauer der Induktionsperiode vom Logarithmus der Konzentration des $NiSO_4$ (in Mol pro Quadratzentimeter der Zn-Oberfläche) in $^1/_2$ norm. H_2SO_4.

2. Was nun die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration des Nickels in der Säure anbetrifft, so sind die entsprechenden Zahlen in der Tabelle 2 zusammengestellt. Man findet dort in

Spalte 1 die Nummer des Versuchs, in 2 die zur Säure zugesetzte Nickelmenge in Mol pro Quadratzentimeter Zinkoberfläche (*Ni*-Konzentration), in Spalte 3 die mittlere Konstante (K_{Mittel}), in 4 die Länge der Induktionsperiode (Ind.-Per.), in 5 die Menge des Wasserstoffs, die während der Induktionsperiode entwickelt wurde, reduziert auf 0° und 760 mm (v_0), in Spalte 6 die Dauer des ganzen Versuchs, in 7 die Wasserstoffmenge, die während des Versuchs entwickelt wurde (v_n) und in Spalte 8 den Durchmesser der gebrauchten Zinkplatten (D).

Tabelle 2. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $NiSO_4$. Volum der Säure = 250 cm³. Durchflussgeschwindigkeit = 250 cm³ pro Minute. Temperatur = 25°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Versuch	*Ni*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Min.	v_0 in cm³	Dauer des Versuchs in Min.	v_n in cm³	D in cm
59	$6 \cdot 10^{-4}$	2908	70	88·7	190	283·3	1·28
60	$6 \cdot 10^{-4}$	2886	80	106·9	200	297·6	1·28
34	$3 \cdot 10^{-4}$	2719	80	80·8	220	291·7	1·27
35	$3 \cdot 10^{-4}$	2769	80	79·2	220	295·7	1·27
32	$2 \cdot 10^{-4}$	2688	120	92·4	260	300·8	1·28
33	$2 \cdot 10^{-4}$	2712	150	106·6	280	300·8	1·28
31	10^{-4}	2319	190	167·9	300	303·6	1·28
36	$5 \cdot 10^{-5}$	2041	240	149·8	360	279·8	1·27
37	$5 \cdot 10^{-5}$	1910	240	135·2	360	262·0	1·27
38	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	1544	330	170·5	440	260·0	1·27
49	10^{-5}	1063	700	249·7	840	303·4	1·27
50	10^{-5}	889	740	242·6	880	306·4	1·27
53	$8 \cdot 10^{-6}$	864	860	234·0	1060	325·0	1·28
54	$8 \cdot 10^{-6}$	623	980	198·3	1100	239·4	1·28
55	$6 \cdot 10^{-6}$	670·0	960	238·2	1140	301·5	1·28
56	$6 \cdot 10^{-6}$	706	980	263·9	1160	327·8	1·28
57	$3 \cdot 10^{-6}$	569·0	1060	210·5	1200	253·5	1·28
58	$3 \cdot 10^{-6}$	573·5	1060	207·6	1200	251·3	1·28
61	10^{-6}	500	>1700	334·4	2580	529	1·28
62	10^{-6}	540	>1700	299·0	2580	510	1·28

In Fig. 4 ist die Abhängigkeit der Grösse der Geschwindigkeitskonstanten vom Logarithmus der Konzentration des Nickels in der Säure graphisch dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass mit der Vergrösserung der Nickelmenge die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks stark ansteigt und sich zuletzt einer Grenzgeschwindigkeit nähert. Bei ihrer Verminderung geht die Konstante in einen minimalen Wert über, der nun vom geringen Nickelgehalt in der Säure wenig beeinflusst wird.

Eine ganz ähnliche Kurve erhält man bei der Auflösung des Zinks in Gegenwart von Kupferniederschlägen. Das entsprechende Zahlenmaterial enthält die Tabelle 3. Das Kupfer schied sich im neuen Apparat gut ab und neigte wenig zum Abfallen im Gegensatz zu älteren Versuchen.

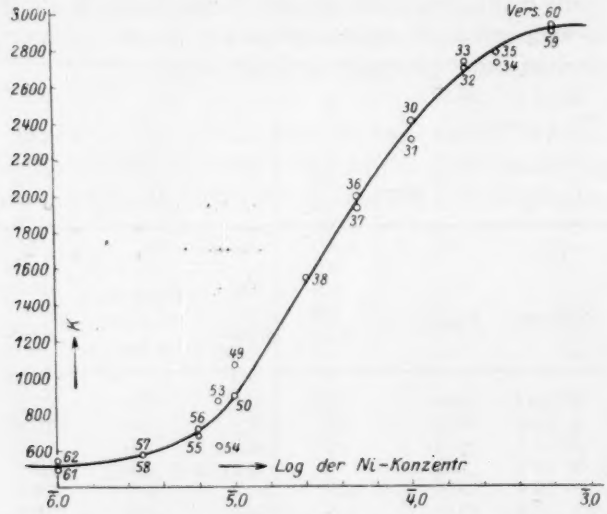


Fig. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von dem Logarithmus der Konzentration des Nickels in $^1/_2$ norm. H_2SO_4.

Tabelle 3. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $CuSO_4$.

Versuch	*Cu*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Minuten
14	10^{-4}	1450	170
15	10^{-4}	1661	180
26	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	1249	480
28	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	1182	440
29	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	1178	420
43	10^{-5}	684	620
44	10^{-5}	561	600
45	$5 \cdot 10^{-6}$	289	660
46	$5 \cdot 10^{-6}$	382	640
47	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	251	780

Die folgenden Tabellen enthalten Zahlen, die bei der Auflösung von Zink in Gegenwart von Kobaltsulfat, Goldchlorid, Silbersulfat und Wismutsulfat erhalten wurden.

Tabelle 4. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $CoSO_4$.

Versuch	*Co*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Min.
66	$6 \cdot 10^{-4}$	1397	280
67	$6 \cdot 10^{-4}$	1417	280
68	10^{-4}	1168	380
74	$8 \cdot 10^{-5}$	1109	460
75	$8 \cdot 10^{-5}$	1112	380
70	$3 \cdot 10^{-5}$	948	700
71	$3 \cdot 10^{-5}$	872	640
72	10^{-5}	701	900
73	10^{-5}	677	920

Tabelle 5. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $AuCl_3$.

Versuch	*Au*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Min.
198	$6 \cdot 10^{-5}$	973	50
199	$6 \cdot 10^{-5}$	1207	40
200	10^{-5}	745	80
201	10^{-5}	937	80
202	$4 \cdot 10^{-6}$	727	140
203	$4 \cdot 10^{-6}$	489	140

Die Versuche mit Gold zeichnen sich durch eine kurze Induktionsperiode aus. Dieses lässt sich wohl damit erklären, dass der Goldniederschlag auf der Zinkplatte sehr fein ist, weil er eben zu grösserer Schuppenbildung nicht neigt. Die Bildung des beobachteten kleinen Niederschlags erfordert aber nur kurze Zeit.

Tabelle 6. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von Ag_2SO_4.

Versuch	*Ag*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Min.
94	10^{-4}	992	380
96	$4 \cdot 10^{-5}$	632	540
97	$4 \cdot 10^{-5}$	606·6	520
98	10^{-5}	429	960
99	10^{-5}	516	960
110	10^{-5}	154	1060
111	10^{-6}	157	1060

Sobald die Säure mit dem Zink in Berührung kam, bedeckte es sich mit einer schönen schwarzen Silberschicht. Eine Wasserstoffentwicklung war anfangs gar nicht zu bemerken, nur hier und da erhob sich eine grössere Blase. Die eigentliche Wasserstoffentwicklung begann erst später.

Tabelle 7. Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von Wismutsulfat.

Versuch	*Bi*-Konz.	K_{Mittel}	Ind.-Per. in Min.
128	10^{-4}	378	420
129	10^{-4}	379	380
130	$4 \cdot 10^{-5}$	313	760
131	$4 \cdot 10^{-5}$	339	800

Ähnlich wie beim Silber bedeckt sich die Zinkplatte mit einer dunkelgrauen Wismutschicht, von der sich nur einzelne Wasserstoffbläschen erheben. Die eigentliche Auflösung beginnt erst später.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Reihe der Metalle, deren Sulfate oder Chloride die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 immer stärker erhöhen[1]: *Bi*, *Ag*, *Au*, *Co*, *Cu*, *Ni*.

Kombiniert man eine Zinkplatte mit einer Platte aus edlerem Metall[2] und beobachtet die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in solcheinem kurzgeschlossenen Element, so erhält man für die Kathoden, die in Kombination mit dem Zink diesen immer schneller lösen, folgende Reihe (Reihe der Überspannungen):

Pb, *Cd*, *Sn*, *Bi*, *Fe*, *Cu*, *Ni*, *Co*, *Sb*, (*Au*), *Ag*, *Pt*.

Vergleicht man diese Reihe mit der oben angeführten, so findet man, dass die Wirkung von *Bi*, *Co*, *Cu* und *Ni* in beiden Reihen ziemlich zusammenfällt; beträchtliche Unterschiede zeigen sich aber beim Gold und beim Silber. Diese Metalle, mit dem *Zn* zu einer Zelle kombiniert[2], beschleunigen wegen ihrer kleinen Überspannung die Auflösung des Zinks sehr stark; in Form ihrer Salze zur Säure zugesetzt sind sie aber wenig wirksam, besonders das Silber. Während die geringe Wirksamkeit des Goldes, wegen des leichten Niederschlags[3], den es auf der Zinkplatte bildet, noch verständlich wäre, so ist die geringe Wirksamkeit des Silbers damit nicht zu erklären, da es auf dem Zink schöne schwarze Niederschläge bildet. Dieser Punkt bedarf deshalb noch weiterer Untersuchung[4].

[1] Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 432 (1925).

[2] M. Centnerszwer und M. Straumanis, Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 369 (1927).

[3] Diese Arbeit S. 379.

[4] Da die Silberelektrode im Element *Zn*—*Ag* ein helles Aussehen hatte, so könnte es möglich sein, dass der schwarze Silberniederschlag, an dem die Bestimmung der

3. In einer früheren Arbeit[1]) wurde festgestellt, dass die Lösungsgeschwindigkeitskonstante K des Zinks, letzteres mit einem edleren Metall kombiniert, um so grösser ausfiel — unter sonst gleichen Umständen — je grösser die Verdünnung der Säure war. Es galt nun zu untersuchen, ob man bei Auflösung des Zinks in Gegenwart derselben $NiSO_4$-Mengen aber in H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen auf ähnliche Verhältnisse stösst. Die Versuche lieferten folgende Zahlen:

Ni-Konz.	Konz. der H_2SO_4	Ind.-Per. in Min.	K_{Mittel}
$4 \cdot 10^{-5}$	2 norm.	(unbestimmt)	1199
$4 \cdot 10^{-5}$	1 „	260	1157
$4 \cdot 10^{-5}$	$^1/_2$ „	330 350	1634 1609
$4 \cdot 10^{-5}$	$^1/_4$ „	460 400	1831 2141
$4 \cdot 10^{-5}$	$^1/_8$ „	520 560	1551 1650

Daraus ist ersichtlich, dass K mit der Verdünnung der Säure nur bis zu $^1/_4$ norm. H_2SO_4 ansteigt, bei $^1/_8$ norm. fällt K wieder plötzlich. Es könnte sein, dass die starke Ausdehnung der Induktionsperiode (Verminderung der Abscheidungsgeschwindigkeit des *Ni*) mit der Verdünnung der Säure hier störend wirkt.

4. Wird eine Zinkplatte, die mit einer Platinplatte kurz geschlossen ist, in Säure aufgelöst, so hat die Rührgeschwindigkeit nur geringe Bedeutung[2]). Dieselben Verhältnisse findet man auch bei der Auflösung des Zinks in Gegenwart von edleren Metallen wieder. Ein Versuch mit Goldchlorid sei hier als Tabelle 8 angeführt.

Beim Übergang der Strömungsgeschwindigkeit der Säure von 250 auf 50 cm³ in der Minute, fällt die Grösse der Konstante in derselben Weise wie bisher; nur beim Übergang auf 450 cm³ lässt sich ein kleiner Geschwindigkeitszuwachs konstatieren. Allerdings wird die Deutlichkeit solcher Versuche durch das beständige Fallen der Auflösungsgeschwindigkeit stark verdeckt.

Wasserstoffüberspannung noch nicht unternommen worden ist, eine höhere Überspannung besitzt als der helle; dann wäre auch die geringe Wirksamkeit des schwarzen Silbers verständlich.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 382 (1927).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 385 (1927).

Tabelle 8.

Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von $6 \cdot 10^{-5}$ Mol $AuCl_3$ pro Quadratzentimeter Zn-Oberfläche bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit. $D = 1{\cdot}29$ cm.

Strömungsgeschwindigkeit in cm³ pro Min.	Zeit in Min.	Volum des H_2 in cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
250	40	28·8	—	—
250	60	44·3	—	1259
250	80	59·8	—	1221
250	100	74·2	—	1217
250	120	88·4	—	1197
250	140	102·7	546	1180
250	170	122·1	480	1154
50	180	127·7	427	1146
50	190	132·8	390	1122
100	200	138·5	435	1116
100	210	143·7	397	1104
150	220	149·3	427	1099
150	230	154·5	397	1086
250	240	160·2	427	1083
250	250	165·8	427	1074
350	260	171·7	450	1073
350	270	178·0	480	1071
450	280	184·4	489	1077
450	290	189·5	390	1070
450	300	195·1	427	1063

5. Reinstes Zink, Cadmium und Eisen lösen sich nicht in Säuren, sobald die Überspannung des Wasserstoffs an ihnen grösser ist (was auch meistens der Fall ist), als ihr Potential in der Säure. Das trifft zu, wenn man $^1/_2$ norm. H_2SO_4 als Lösungsmittel gebraucht:

	ε	η [1]
Zn	0·71	0·78
Cd	0·44	0·66
Fe	0·23	0·28

Infolgedessen liegt die einzige Möglichkeit der Beschleunigung des Auflösungsprozesses in der Verminderung der Überspannung. Es gelingt auf zwei Wegen die Wasserstoffüberspannung an der Trennungsfläche Metall—Säure zu vermindern: 1. durch Anwesenheit edlerer Metalle mit geringer Überspannung, die dann als Austrittspforten des Wasserstoffs dienen und 2. durch Zusätze von Depolarisationsmitteln, wie z. B. H_2O_2 und CrO_3 zur Säure, oder durch Anwendung von $CCl_3.COOH$ oder HNO_3.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 445 (1925).

Die chemisch reinen Metalle (Marke „Kahlbaum") lassen sich als Legierungen mit sehr kleinen Quantitäten von Fremdmetallen betrachten, unter denen sich auch edlere mit geringer Überspannung befinden. Nur dank dieser Beimengungen zeigt z. B. das chemisch reine Zink die beobachtete geringe Lösungsgeschwindigkeit. Es ist auch möglich, dass Spuren von Beimengungen, die nach der Bearbeitung auf der Zinkoberfläche verbleiben, den Lösungsvorgang beschleunigen. Es könnte vielleicht bezweifelt werden, dass solche geringe Mengen von Fremdmetallen noch einen Einfluss auszuüben imstande sind. Die Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, zeigten, dass besonders das Zink äusserst empfindlich gegen die kleinsten Mengen von Fremdmetallen ist. Untersucht wurde der Einfluss kleiner Nickelmengen, die elektrolytisch auf die Oberfläche der Zinkplatte niedergeschlagen wurden. Die Elektrolyse wurde in einer mit bestimmten Mengen von $NiSO_4$ versetzten $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 ausgeführt und dauerte 18 Stunden. Die Stromstärke betrug 10 Milliampere. Die Säure wurde beständig gerührt und ihr Volum überstieg nicht 100 cm^3. Unter diesen Umständen schied sich natürlich nur ein Teil des Nickels ab. Die Platte mit dem Nickelniederschlag wurde dann in den Auflösungsapparat (Fig. 1) gebracht, der mit reiner $^1/_2$ norm. H_2SO_4 beschickt worden war und die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante (K) bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 9 niedergelegt.

Tabelle 9. Auflösung des reinen Zinks mit geringen elektrolytisch auf die Oberfläche aufgetragenen Nickelmengen in reiner $^1/_2$ norm. H_2SO_4.

Versuch	D in cm	Ni-Menge auf der Zinkoberfl.		K_{Mittel}
		in Mol	in Gramm	
63	1·28	$< 8 \cdot 10^{-6}$	< 0·000601	2863
76	1·27	$< \cdot 10^{-6}$	< 0·000074	1681
77	1·27			2469
78	1·27	$< \cdot 10^{-7}$	< 0·0000074	2464
79	1·27			2422
80	1·28	$< \cdot 10^{-8}$	< 0·00000075	638
81	1·28			395

Man sieht, dass die Konstanten beträchtlich schwanken, was wohl zum Teil daher rührt, dass es niemals gelang in Parallelversuchen auf den Zinkoberflächen ganz gleiche Niederschläge zu erzielen, obgleich die Elektrolyse unter ganz denselben Umständen ausgeführt wurde. Da jedoch solch kleine Mengen, die z. B. in den Versuchen 80 und 81

gebraucht wurden, auch aus der verdünnten Schwefelsäure in Form anderer Beimengungen sich abscheiden konnten, wurden in ganz derselben Weise Zinkplatten in 100 cm^3 reiner $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4 elektrolysiert und dann ihre Auflösungsgeschwindigkeit in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 untersucht. In derselben $^1/_{100}$ norm. Säure wurden später frische Zinkplatten elektrolysiert und im Apparat Fig. 1 ihre Auflösungsgeschwindigkeit in frischer $^1/_2$ norm. H_2SO_4 bestimmt. Die niedriger angeführten Zahlen geben über die Resultate dieser Versuche Auskunft. K ist der Mittelwert von 200 Minuten.

Versuche	K_{Mittel}
82, 83	449, 429
84, 85	259, 422
86, 87	294, 160

Die Elektrolyse der Zinkplatten für die Versuche 86 und 87 geschah in derselben Schwefelsäure, die schon für 84 und 85 gebraucht wurde. Die Platte des Versuchs 87 wurde vor dem Auflösen von dem grau aussehenden Niederschlage durch Abspülen befreit, was eine langsamere Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge hatte. Die übrigen Konstanten überschreiten jedoch nicht 450. Daraus könnte man folgern, dass sich bei der Elektrolyse der Schwefelsäure auf das Zink minimale Mengen von Fremdkörpern wirklich abscheiden, die jedoch nicht wesentlich die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks erhöhen und ihrer Wirksamkeit nach sich der im Versuch 80 und 81 (Tabelle 9) zugesetzten Nickelmenge nähern. Da nun während der Elektrolyse nur ein Teil der Nickelmenge sich auf dem Zink abscheidet, so kann man ziemlich sicher folgern, dass Nickel schon in kleineren Mengen als 10^{-8} Mol (0·00000056 g) pro Quadratzentimeter Oberfläche die Auflösung merklich beschleunigt. Zieht man in Betracht, dass dieser elektrolytische Niederschlag sich äusserst schlecht am Zink hält, so kann man wohl sagen, dass festhaftendes Nickel (etwa als Beimengung im Metall) noch in viel kleineren Mengen die Auflösung des Zinks beschleunigen wird. Ähnliches gilt natürlich auch für andere Metalle, die edler als Zink sind. Es liegt deshalb die Möglichkeit vor, dass man die Auflösung des sogenannten „chemisch reinen" Zinks in verdünnten Säuren nur dem Einflusse der Beimengungen zuzuschreiben hat.

Cadmium ist bei weitem nicht mehr so empfindlich gegen Fremdmetalle wie Zink[1]). Elektrolysiert man eine Cd-Platte in $^1/_{100}$ norm.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 389 (1927).

H_2SO_4, der nur 10^{-7} Mol *Pt* pro Quadratzentimeter der Plattenoberfläche zugegeben sind, und bringt sie nachdem in den Auflösungsapparat (beschickt mit 1 norm. H_2SO_4), so zeigen die Versuche, dass unter solchen Umständen keine Auflösung des Cadmiums eintritt, obgleich vor dem Versuch ein geringer *Pt*-Niederschlag auf dessen Oberfläche sichtbar war.

Wird von einer sich lösenden Platte (mit grösseren Niederschlagsmengen) das Platin abgespült, so hört die Reaktion gänzlich auf — ein Beweis, dass Cadmium nur dank der Anwesenheit des Niederschlags in Lösung ging.

3. Folgerungen aus den Versuchsresultaten.

Das gesamte über die Auflösung der Metalle vorliegende Material, besonders des Zinks und Cadmiums in Säuren, erlaubt nun folgende Vorstellung über den Auflösungsprozess zu machen.

Bringt man z. B. eine chemisch reine Zinkplatte in verdünnte Säure, so wird jene von dieser sofort angegriffen, doch zur Abscheidung des Wasserstoffs kommt es nur an Stellen mit niedriger Überspannung (Lokalströme). Diese Stellen bestehen aber aus den edleren Fremdmetallen, und ihre Zahl ist vom Reinheitsgrad des Zinks abhängig. Bei besonders reinen *Zn*-Sorten werden auch nach langer Einwirkung der Säure nur einzelne ausgeätzte Stellen auf der Oberfläche sichtbar sein. Wendet man konzentriertere Säuren an, so wird infolge der Verminderung des Widerstandes der Säure und infolge des Steigens der Potentialdifferenz zwischen Zink und dem edleren Metall[1]), die Auflösung des Zinks beschleunigt und dadurch die Entblössung der Fremdmetalle stark befördert. Die neu entstandenen Lokalströme summerieren nun ihre Tätigkeit mit den schon vorhandenen, und es resultiert ein Anwachsen der Lösungsgeschwindigkeit (Induktionsperiode). Die Auflösungsgeschwindigkeit wird in jedem Moment bestimmt werden 1. durch das Potential des Zinks während der Auflösung, 2. durch die Überspannung des H_2 an der Kathode bei entsprechender Stromstärke und 3. durch den inneren Widerstand der Lokalelemente (Ohmsches Gesetz). Ähnlich verläuft der Prozess, wenn sich das edlere Metall aus der Säure ausscheidet: durch die geringe Überspannung an letzterem ist dem Wasserstoff die Gelegenheit zur Entwicklung gegeben, und es bilden sich infolgedessen Lokalströme, deren Zahl sehr bald ein Maximum erreichen wird. Die Stromstärke eines solchen Lokalelements ist aber anfangs gering. Zusammen mit dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 380 (1927), Tabellen 3 und 4.

Wasserstoff scheidet sich auch das edlere Metall aus der Flüssigkeit ab, und es findet ein Wachsen der Niederschlagsschuppen statt. Dadurch vergrössert sich aber die Kathodenfläche, der innere Widerstand der Lokalelemente fällt und es resultiert eine erhöhte Lösungsgeschwindigkeit des Zinks (Induktionsperiode). Das Ende der Induktionsperiode und zugleich die Periode der maximalen Auflösungsgeschwindigkeit wird in beiden Fällen in dem Moment erreicht, sobald der innere Widerstand der Lokalelemente (bei ihrer grösstmöglichen Zahl auf der Platte) am kleinsten sein wird. Die nun eintretende Verminderung der Reaktion lässt sich auf drei Gründe zurückführen. Erstens nimmt der innere Widerstand der Lokalelemente nur bis zu einem gewissen Masse mit der Vergrösserung der Kathodenfläche ab; nimmt diese also noch weiter zu, so vermindert sich der Widerstand nur um eine sehr kleine Grösse. Zweitens wächst der Widerstand der Säure mit ihrem Verbrauch[1]), und drittens kann sich das edlere Metall an der Zinkplatte nicht ganz festhalten (besonders, wenn es eine gewisse Grösse erreicht hat) sondern wird von Zeit zu Zeit teilweise von der Platte gerissen (was man bequem im neuen Auflösungsapparat beobachten konnte), wodurch die Kathodenfläche vermindert wird. Hat nun der Versuch eine Zeitlang gedauert, so wird die Menge des edleren Metalls, das aus der Platte herausgelöst wird, oder sich noch aus der Säure abscheidet, nicht mehr imstande sein den abfallenden Niederschlag zu ersetzen, und es tritt eine Verminderung der Auflösung ein.

Es wurde beobachtet, dass sich Kupfer aus der Säurelösung in Form grosser Schuppen, Nickel in kleinen Schuppen, Platin als ein loser Niederschlag unbestimmten Aussehens, Wismut fadenartig, Silber sammetartig und Gold in leichten Flocken abscheiden. Da nun die maximale Auflösungsgeschwindigkeit nicht nur vom Potential des sich lösenden Metalles und von der Überspannung am edleren Metall, sondern auch vom inneren Widerstand des Lokalelements, dieser bedingt durch die Form des Niederschlags, abhängig ist, so ist ein strenger Parallelismus zwischen der Reihe der Metalle mit fallenden Überspannungen und der, die eine steigende Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks bewirkt, im Gegensatz zu früheren Vermutungen, nicht mehr zu erwarten.

Die Theorie der Lokalströme wäre schon längst allgemein angenommen[2]), wenn nicht einige Beobachtungen gegen sie sprächen. Diese Beobachtungen sind[3]): 1. das schnellere Ansteigen der Auflösungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 375 (1927).

[2]) Siehe auch Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 192 (1922).

[3]) Aus einer Arbeit von Ericson-Aurén. Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901).

geschwindigkeit des Zinks (mit 0·13% *Fe* verunreinigt) mit der Konzentration der Salz- oder Schwefelsäure, als aus dem Leitvermögen letzterer zu erwarten ist; 2. das schnellere Sinken der Auflösungsgeschwindigkeit als die Leitfähigkeit der Säure es erlaubt, sobald zu dieser Alkohol zugesetzt wird und 3. die ungleiche Wirkung verdünnter Schwefel- (0·1 bis 0·3 norm.) und Salzsäure bei gleicher Ionenkonzentration. Die „Experimentelle Prüfung der Theorie der Lokalströme“[1]) gibt auch auf diese Beobachtungen eine Antwort, wenn auch nur eine qualitative. Auf S. 380 und 381 der genannten Arbeit findet man in den Tabellen 3 und 4 die Abhängigkeit der Potentialdifferenz der Zelle *Zn*—Säure—*Pt* (*E*) von der Normalität der Säure während der Auflösung. Da nun mit Vergrösserung der Konzentration der Säure sich nicht nur der Widerstand des Lokalelements vermindert, was früher allein erwartet wurde, sondern sich auch zugleich die Potentialdifferenz vergrössert, so folgt aus dieser Sachlage ein schnelleres Ansteigen der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Säure, als aus ihrer Leitfähigkeit zu schliessen wäre.

Die unter 2 angeführte Beobachtung ist gerade die Umkehrung des eben Gesagten. Durch den immer grösseren Zusatz von C_2H_5OH zur 0·1 norm. *HCl*[2]), wächst nicht nur der Widerstand der Säure, sondern es verkleinert sich zugleich die Potentialdifferenz (wie das die Versuche zeigten), wodurch die Auflösungsgeschwindigkeit schneller abnimmt als das Leitvermögen.

Dass verdünnte Salz- und Schwefelsäure bei gleicher Ionenkonzentration (nach Ericson-Aurén) das Zink ungleich lösen und zwar letztere schneller, rührt daher, wie das die Versuche mit dem Modell des Lokalelements zeigten, dass das Potential des Zinks während der Auflösung in verdünnter Salzsäure ($\sim$ $^1/_{50}$ norm.) einen niedrigeren Wert annimmt als in Schwefelsäure derselben Ionenkonzentration. Man findet dieselbe Erscheinung in viel ausgeprägter Weise bei der Auflösung des Eisens wieder. Eisen löst sich in der Zelle *Fe*—*Pt* in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 fast zweimal schneller als in *HCl* derselben Konzentration[3]). Eine ähnliche Beobachtung wurde seinerzeit beim Eisen von A. Thiel und K. Keller[4]) gemacht und als „auffallende Erscheinung“ bezeichnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 369 (1927).
[2]) Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 209 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **128**, 391 (1927), Tabelle 12.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 227 (1910).

Ernstliche Widersprüche gegen die Theorie der Lokalströme konnten in der Literatur nicht mehr gefunden werden. Obgleich noch einzelne Punkte weiterer Klärung bedürfen, so scheint es doch möglich zu sein mit Hilfe der Theorie der Lokalströme den Metallauflösungsprozess sich weitgehend verständlich zu machen. Die Theorie verliert aber dabei das Aussehen, welches ihr ursprünglich von Ericson-Aurén und Palmaer gegeben wurde.

Zusammenfassung.

1. Eine neue Methode zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeiten von Metallen in strömenden Säuren wurde beschrieben.

2. Die Auflösungsversuche (mit *Zn*), die im neuen Apparat unternommen wurden, erwiesen sich als reproduzierbar.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks von der Konzentration des $NiSO_4$ in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 näher untersucht. Ausserdem wurde noch die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Gegenwart von *Bi*, *Ag*, *Au*, *Co*, *Cu* bestimmt. Es erwies sich dabei, dass diese Metalle ihrer steigenden Wirksamkeit nach geordnet, nicht streng mit der Reihe der Metalle mit fallenden Überspannungen zusammenfällt.

4. Die Auflösungsgeschwindigkeit während der Induktionsperiode in Abhängigkeit von der Zeit ist eine gerade Linie, sobald ein Abfallen des Niederschlags von der Platte nicht stattfindet.

5. Die Strömungsgeschwindigkeit der Säure hat bei diesen Versuchen nur geringe Bedeutung.

6. Es wurde versucht diejenigen Mengen der edleren Metalle zu bestimmen, die noch eine Auflösung des Zinks und Cadmiums einleiten.

7. Es wurde gezeigt, dass fast alle Erscheinungen, die bei der Auflösung der Metalle Zink und Cadmium in H_2SO_4 und HCl beobachtet werden, sich vom Standpunkte der Lokalströme qualitativ deuten lassen, sobald man die Abhängigkeit der Potentiale der sich lösenden Metalle und der Überspannungen von der Stromstärke und von der Konzentration und Natur der Säuren in Betracht zieht.

Ich ergreife die Gelegenheit, um dem Leiter des physikalisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. M. Centnerszwer, meinen aufrichtigen Dank für das grosse Entgegenkommen und für die vielen Ratschläge auszusprechen.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

IV. Untersuchungen an Säuren, Basen und Salzen in Wasser.

Von

P. Walden und O. Werner.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27.)

Die folgenden Zeilen sollen neues Material[1]) beibringen zur Klärung der Frage nach dem Einfluss von gelösten Stoffen auf die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels. Insbesondere soll in der vorliegenden Mitteilung auf das Verhalten von Elektrolyten in wässeriger Lösung eingegangen werden[2]). Die Richtigkeit unserer früher veröffentlichten Resultate ist auf Grund einer kritischen Betrachtung der von uns verwendeten Methode, sowie wegen mangelnder Übereinstimmung bei Versuchen, sie zu reproduzieren, von Zahn und Hellmann[3]) in Zweifel gezogen worden. Eine eingehende Behandlung dieser Kritik erfolgt in einer unmittelbar folgenden Veröffentlichung (VI). Die vorliegende Arbeit soll im wesentlichen nur das in den letzten einundeinhalb Jahren gewonnene Material bringen. Es sei schon gleich hier am Anfang betont, dass wir auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen und Kontrollen unsere bisher veröffentlichten Resultate in vollem Umfange aufrecht erhalten. Eine erfreuliche Bestätigung unserer Resultate von anderer Seite findet sich ferner in der soeben veröffentlichten Arbeit von Pechhold[4]), auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll.

Hinsichtlich der von uns verwendeten Methode sei auf unsere früheren Veröffentlichungen verwiesen. Hier sei nur erwähnt, dass im Laufe der Zeit einige kleine Verbesserungen sich als zweckmässig er-

[1]) Siehe auch P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 177 (1925); **116**, 261 (1925) und P. Walden und O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 405 (1926).

[2]) Vgl. auch die folgende Mitteilung (V), in der vorwiegend einige Nichtelektrolyte behandelt werden.

[3]) Physik. Zeitschr. **27**, 636 (1926).

[4]) Ann. d. Physik **83**, 427 (1927).

wiesen haben. Vor allem ist das anfangs als Indikator verwendete Thermoelement bereits seit mehr als zwei Jahren durch den weit empfindlicheren Kristalldetektor ersetzt worden. Im Zusammenhang mit der grösseren Empfindlichkeit des Detektors konnte nunmehr auch der Koppelungsabstand sowohl zwischen Detektorkreis und Resonanzkreis als auch besonders zwischen Resonanzkreis und Sendekreis bedeutend vergrössert werden. Der letztgenannte Abstand betrug bei der Mehrzahl der hier mitgeteilten Messungen 73 cm, doch wurde auch mit Koppelungsabständen von 47 cm bzw. 108 cm gearbeitet. Es stellte sich heraus und soll auch noch eingehend dargelegt werden, dass der Koppelungsabstand ganz im Gegensatz zu der Ansicht von Zahn und Hellmann von keinerlei Einfluss auf das Resultat der Messungen ist (selbstverständlich nur solange dieser Abstand grösser ist als der der kritischen Koppelung).

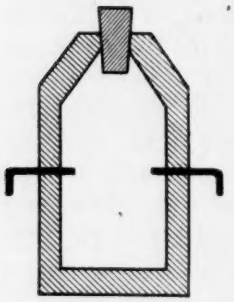


Fig. 1.

Eine weitere Änderung gegenüber unserer früheren Arbeitsweise besteht in der Verwendung eines etwas anders geformten Flüssigkeitskondensators. Hier hat sich der von Zahn und Hellmann in Anlehnung an Drude vorgeschlagene Kondensator von nebenstehender Form als besonders zweckmässig erwiesen (Fig. 1), da wegen des verengten und mit einem Stopfen verschlossenen Halses die Einhaltung der gleichen Füllhöhe bedeutend weniger Schwierigkeiten macht als früher. Der Kondensator war aus Hartgummi hergestellt. Es sei auch hier betont, dass die Form des Kondensators von keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Kurven ist und dass auch mit diesem anders geformten Kondensator unsere Resultate aus den Jahren 1924/1925 völlig bestätigt werden konnten.

Die Stoffeinteilung ist derart getroffen, dass zunächst eine kurze datenmässige Zusammenstellung der *KCl*-Messungen gegeben wird; es folgen die Messungen an weiteren eineinwertigen Salzen, Säuren und Basen: *NaCl*, *LiCl*, *Li*-Pikrat, Tetraäthylammoniumpikrat, *HCl* und *KOH*; sodann die Messungen an den mehrwertigen Salzen: $CuSO_4$, $5\,H_2O$; $Ba(ClO_4)_2$; $BaCl_2$, $2\,H_2O$; $La(NO_3)_3$, $6\,H_2O$; $Th(NO_3)_4$, $4\,H_2O$; $K_4(Fe(CN)_6)$, $3\,H_2O$. Den Schluss bildet ein Vergleich unserer Messungen mit denen von R. Pechhold[1]), die nach der von R. Fürth[2]) angegebenen Elipsoidmethode ausgeführt wurden.

[1]) Ann. d. Physik **83**, 427 (1927).

[2]) Zeitschr. f. Physik **22**, 98 (1924).

Die verwendeten Salze wurden wie üblich durch Umkristallisieren gereinigt. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser war Leitfähigkeitswasser von einer Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$. Die Temperatur wurde während einer Messreihe auf etwa $\pm 0{\cdot}1°$ konstant gehalten. Die Änderung der DK ε pro Teilstrich am Kondensator betrug im Mittel etwa 0·0167 ε-Einheiten und wurde häufig neu bestimmt durch Messung von reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die Absolutwerte wurden dann nach der Drudeschen Formel berechnet:

$$\varepsilon_l = 88{\cdot}23\ (1 - 0{\cdot}004583 \cdot t + 0{\cdot}0000117 \cdot t^2).$$

Die Eichkurve war völlig linear.

Bei der Ausführung der Messungen wurde derart vorgegangen, dass jede Lösung mehrfach in den Kondensator eingefüllt wurde und von jeder Einfüllung mindestens fünf bis sechs Ablesungen vorgenommen wurden. Aus den erhaltenen Werten wurde das Mittel genommen. Ferner wurde nach jeder Messung die Temperatur der gemessenen Lösung bestimmt und nur bei Temperaturkonstanz die Messung als richtig angesehen. Als Beispiel geben wir hier eine vollständige Messreihe an Kupfersulfat wieder[1]):

Kupfersulfat $^1/_2\ CuSO_4 \cdot 5\ H^2O$.

Kondensator mit Wasserfüllung.

1235	1235	1235
1233	1234	1235
1234	1229	1230
1233	1232	1230
1234	1233	1233
1234	1233	**1233**
$t = 21{\cdot}4°$	21·6°	**21·6°**

Lösung I		Lösung II		Lösung III	
1167	1157	1115	1121	1050	1079
1174	1175	1113	1119	1054	1035
1157	1169	1114	1115	1042	1070
1162	1158	1120	1114	1065	1041
1169	1166	1117	1122	1027	1045
1165	1159	1110	1118	1052	1075
1159	1168	1110	1113	1078	1049
				1042	1043
1165	**1165**	1115	**1116**	1051	1053
					1052
$t = 21{\cdot}6°$	21·6°	21·6°	21·6°		**21·6°**

[1]) Hier entspricht jede Spalte einer neuen Einfüllung der Lösung in den Flüssigkeitskondensator.

Änderung pro Teilstrich = 0·0140 ε-Einheiten.

$\Delta_{I} = 1233 - 1165 = 68$ entspricht 0·95 ε-Einheiten,
$\Delta_{II} = 1233 - 1116 = 116$ „ 1·63 „
$\Delta_{III} = 1233 - 1052 = 180$ „ 2·52 „

$\varepsilon_{21\cdot6}$ [1]	$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	v	c
80·00	1·000	∞	0
79·05	0·989	1450	0·000712
78·37	0·979	936	0·00107
77·48	0·968	562	0·00178

Bei der Mehrzahl der Messungen an den starken Salzen setzte die zunehmende Leitfähigkeit den Bemühungen bei kleinsten noch messbaren Verdünnungen von etwa 450 bis 500 Liter ein Ziel. Nur bei etwas schwächeren Salzen konnte bis zu Verdünnungen von etwa 350 Liter vorgeschritten werden und bei den Pikraten gelangen die Messungen sogar noch bei weniger als 100 Liter Verdünnung.

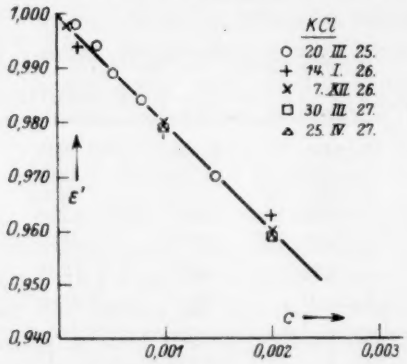


Fig. 2. Messungen an *KCl*-Lösungen.

Wir geben zunächst eine Anzahl Messungen an dem „Standardsalz" Chlorkalium in chronologischer Reihenfolge wieder. Wie man sieht, erstrecken sie sich auf einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren und sind trotz der mannigfachsten Variationen an der Apparatur als praktisch völlig konstant anzusehen, ein Umstand, der für die Richtigkeit der übrigen Messungen eine grosse Stütze bedeutet (Fig. 2).

[1] Hier und im folgenden bedeuten ε die gemessene DK, $\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, v und c die molaren Verdünnungen bzw. Konzentrationen (bei den mehrwertigen Ionen sind die Äquivalente gemeint). t = Temperatur in Celsius-Grad.

Chlorkalium. *KCl.*

ε	ε'	v	c
Datum: 20. 3. 1925.[1] $t = 20{\cdot}0°$.			
80·50	1·000	∞	0
80·20	0·998	5260	0·00019
80·05	0·994	2700	0·00037
79·60	0·989	1860	0·00054
79·20	0·984	1250	0·00080
78·10	0·970	675	0·00148
Datum: 14. 1. 1926. $t = 18{\cdot}5°$.			
81·20	1·000	∞	0
80·70	0·994	5000	0·0002
79·40	0·978	1000	0·0010
78·20	0·963	500	0·0020
Datum: 7. 12. 1926. $t = 20{\cdot}4°$.			
80·45	1·000	∞	0
80·32	0·998	10000	0·0001
78·79	0·980	1000	0·001
77·19	0·960	500	0·002
Datum: 30. 3. 1927. $t = 21{\cdot}6°$.			
80·00	1·000	∞	0
78·35	0·979	1000	0·001
76·62	0·959	500	0·002
Datum: 25. 4. 1927. $t = 21{\cdot}4°$.			
80·07	1·000	∞	0
78·74	0·979	1000	0·001
76·82	0·959	500	0·002

Die ausführliche Behandlung der an der Apparatur vorgenommenen Änderungen erfolgt in Mitteilung Nr. VI. Es folgen nunmehr die Messungen an *HCl*, *KOH* sowie an einigen starken und mittelstarken eineinwertigen Salzen:

Salzsäure. *HCl.*

ε	ε'	v	c
$t = 21{\cdot}0°$.			
80·10	1·000	∞	0
79·81	0·995	8370	0·0001195
79·27	0·990	4185	0·000239
77·51	0·969	1670	0·000598

[1] Die Messung ist bereits bei P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Zeischr. f. physik. Chemie **116**, 280 (1925) veröffentlicht worden und hier nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben.

Salzsäure. *HCl.* (Fortsetzung.)

ε	ε'	v	c
	$t = 21{\cdot}0°$.		
80·10	1·000	∞	0
77·06	0·962	1540	0·00065
	$t = 20{\cdot}0°$.		
80·55	1·000	∞	0
79·80	0·990	8130	0·000123
79·17	0·983	4065	0·000246
77·06	0·957	1627	0·000615

Kaliumhydroxyd. *KOH.*

ε	ε'	v	c
	$t = 20{\cdot}0°$.		
80·50	1·000	∞	0
80·28	0·998	11670	0·0000858
80·08	0·996	5840	0·000171
78·71	0·979	1167	0·000858
	$t = 21{\cdot}0°$.		
80·15	1·000	∞	0
78·30	0·977	1167	0·000858
76·37	0·953	584	0·00171

Natriumchlorid. *NaCl.*

ε	ε'	v	c
	$t = 20{\cdot}8°$.		
80·25	1·000	∞	0
79·72	0·994	3320	0·000310
77·49	0·966	665	0·00151
	$t = 21{\cdot}6°$.		
80·00	1·000	∞	0
78·40	0·980	1210	0·000826
76·47	0·956	486	0·00206

Lithiumchlorid. *LiCl.*

ε	ε'	v	c
	$t = 20.2°$.		
80·47	1·000	∞	0
79·50	0·989	1334	0·00071
78·12	0·972	666	0·00143
76·77	0·955	445	0·00214

Lithiumpikrat. $C_6H_2(NO_2)_3O.Li.$

ε	ε'	v	c
	$t = 20.8°$.		
80·25	1·000	∞	0
79·44	0·990	908	0·0011
78·56	0·980	454	0·0022
73·53	0·919	90·8	0·0110

Tetraäthylammoniumpikrat. $C_6H_2(NO_2)_3O.[N(C_2H_5)_4]$.

ε	ε'	v	c
	$t = 21.0°$.		
80·18	1·000	∞	0
79·38	0·990	884	0·00113
78·64	0·981	442	0·00226
76·70	0·956	176	0·00566

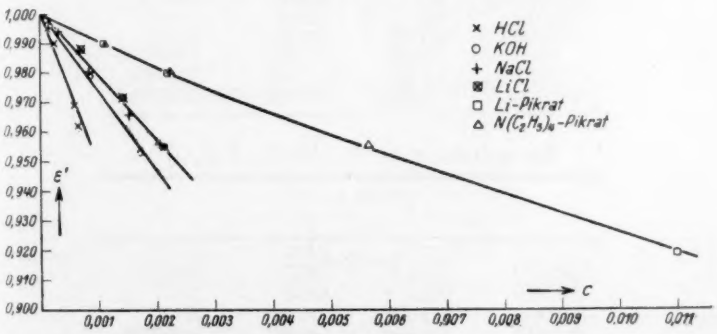


Fig. 3. Lösungen einwertiger Salze.

Aus den wiedergegebenen Daten, sowie aus dem beigefügten Kurvenbild erkennt man, dass die Salzsäure den steilsten Kurvenverlauf zeigt (Fig. 3). Es steht dies ohne Zweifel im Zusammenhang mit der durch

die Ladung des vorwiegend wirksamen *H*-Ions hervorgerufenen ausserordentlich starken Polarisation der Wasserdipole. Den flachsten Verlauf zeigen die beiden Pikrate, deren Kurven nahezu identisch sind. Auch hier ist diese Erscheinung damit zu erklären, dass infolge des im Vergleich zum *H*-Ion bedeutend grösseren Ionenvolums der Ionen der Pikrate die Ladung und damit die Hydratation der Ionen bedeutend herabgesetzt ist.

Wir geben im Anschluss hieran gleich die Daten für die mehrwertigen Salze. Die angegebenen Konzentrationen sind Äquivalente pro Liter. Die Salze wurden aus Wasser umkristallisiert und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Als Wassergehalt wurde der in den Tabellenwerken angegebene als richtig angenommen. Nur beim Kupfersulfat und beim Thoriumnitrat wurde der Wassergehalt analytisch bestimmt.

Kupfersulfat. $^1/_2\,CuSO_4\,.\,5\,H_2O$.

ε	ε'	v	c
	$t = 20{\cdot}7°$.		
80·30	1·000	∞	0
79·95	0·996	5960	0·000168
79·12	0·986	1192	0·000888
77·81	0·969	596	0·00168
75·50	0·941	298	0·00336
	$t = 21{\cdot}6°$.		
80·00	1·000	∞	0
79·06	0·989	1405	0·000712
78·37	0·979	936	0·00107
77·48	0·968	561	0·00178

Bariumchlorid. $^1/_2\,(BaCl_2\,.\,2\,H_2O)$[1].

ε	ε'	v	c
	$t = 21{\cdot}2°$.		
80·12	1·000	∞	0
79·15	0·988	1461	0·000685
78·60	0·981	974	0·00103
77·70	0·970	726	0·00138
76·42	0·953	485	0·00206

[1] Vgl. auch die Messung an $BaCl_2$ bei P. Walden, H. Ulich und O. Werner, loc. cit., die mit obenstehender völlig übereinstimmt.

Bariumperchlorat. $^1/_2\,[Ba(ClO_4)_2]$.

ε	ε'	v	c
	$t = 20{\cdot}6°$.		
80·32	1·000	∞	0
79·35	0·988	1510	0·00066
78·50	0·979	756	0·00132
77·25	0·963	504	0·00199

Lanthannitrat. $^1/_3\,[La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O]$.

ε	ε'	v	c
	$t = 18{\cdot}8°$.		
81·00	1·000	∞	0
79·48	0·981	1180	0·00085
78·76	0·972	788	0·00127
77·73	0·960	590	0·00170
76·32	0·941	394	0·00254

Thoriumnitrat. $^1/_4\,[Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O]$.

ε	ε'	v	c
	$t = 20{\cdot}0°$.		
80·55	1·000	∞	0
78·95	0·980	1482	0·000674
77·80	0·965	742	0·00135
76·51	0·950	495	0·00202
75·10	0·932	372	0·00270

Kaliumferrocyanid. $^1/_4\,[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O]$.

ε	ε'	v	c
	$t = 21{\cdot}0°$.		
80·18	1·000	∞	0
78·68	0·981	1376	0·000726
77·22	0·063	688	0·00145
76·05	0·949	459	0·00218
74·93	0·934	344	0·00290

Fig. 4 gibt die graphische Zusammenstellung. Sie zeigt, dass im grossen und ganzen die untersuchten Salze den gleichen Verlauf und die gleichen Abnahmen ergeben, die nicht erheblich von denen der starken eineinwertigen Salze abweichen. Immerhin sind bei näherem

Zusehen doch gewisse Unterschiede zu erkennen, die bei der Genauigkeit der verwendeten Methode nicht zufällig sind. Vor allem ist mit zunehmender Zahl der Ionenladung ein deutliches Steilerwerden der Kurven zu erkennen, derart, dass die Kurven der Salze mit zwei- und dreiwertigen Ionen (zwischen denen der Unterschied übrigens nur gering ist) steiler verlaufen als die der einwertigen, und die der vierwertigen wiederum steiler als die der zwei- und dreiwertigen Salze. Hierbei ist es gleichgültig, ob das vierwertige Ion Anion ist oder Kation [vgl. $Th(NO_3)_4$ und $K_4(Fe(CN)_6)$]. Die Tangente der Kurve der vierwertigen Salze ist nahezu die gleiche wie die von KOH. Bei den

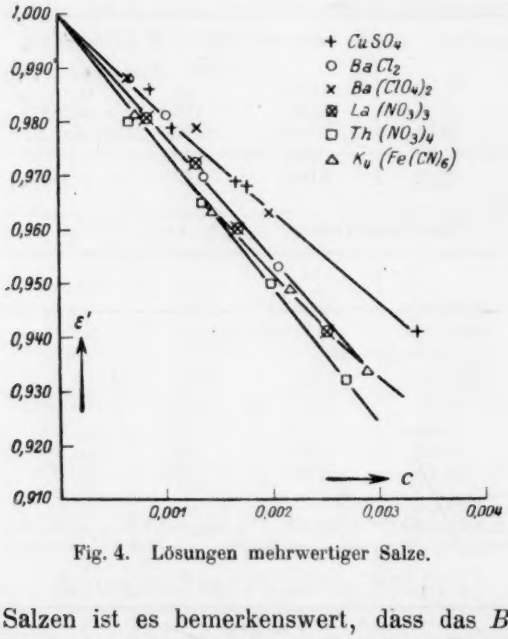


Fig. 4. Lösungen mehrwertiger Salze.

zweiwertigen Salzen ist es bemerkenswert, dass das $BaCl_2$ von den untersuchten Salzen das typischste ist, während die Kurven von $CuSO_4$ und $Ba(ClO_4)_2$ flacher verlaufen, und zwar noch mehr als die der einwertigen Salze. Der flachere Verlauf hier sowohl als auch das Abbiegen der Kurve des $K_4(Fe(CN)_6)$ bei den höheren Konzentrationen muss als ein Zeichen beginnender Komplexbildung gedeutet werden, wenngleich die Absolutwerte natürlich bedeutend geringer sind als bei den organischen Ammoniumsalzen oder bei dem $CdBr_2$ [1]).

[1]) Vgl. Walden, Ulich und Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 261 (1925).

Überblickt man die hier wiedergegebenen Messungen, so erkennt man, dass alle untersuchten Salze, Säuren und Basen einen von ihrer Ladung und Stärke (nach der üblichen Definition) abhängigen Verlauf zeigen, dass dieser im ganzen genommen indessen bedeutend steiler ist als man früher vermutet hatte und als die nach der Brückenmethode durchgeführten Messungen ergeben.

Es ist versucht worden, mit Hilfe der aus der Debye-Hückelschen Theorie sich berechnenden Aktivitätskoeffizienten den Einfluss des Ions auf die Wasserdipole, d. h. die Abnahme der DK des Wassers durch einen darin aufgelösten Elektrolyten abzuschätzen [1]). Mit Hilfe solcher Schätzungen kann man ferner auch Hydratationsradien bzw. die Radien der Sättigungssphären (die übrigens nicht gleich zu sein brauchen) berechnen. Es hat sich indessen herausgestellt, dass die so theoretisch erhaltenen Radien um mehr als das Fünffache kleiner sind als die sich auf Grund unserer Messungen ergebenden. Diese Tatsache hat mehrfach Veranlassung gegeben, die Realität der von uns gefundenen Abnahmen in Zweifel zu ziehen. Nun haben wir bereits früher darauf hingewiesen [2]), dass diese Divergenz höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass Hückel mit einer Polarisierung des Wassers durch das den Hof erzeugende Ion rechnet, während wir die Polarisierung des Wassers durch ein äusseres Feld betrachten; die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen polarisierbaren Wasserdipole wird durch Herausfangen dieser Dipole durch hineingebrachte Ionen vermindert, und damit nimmt diese Polarisation selber einen geringeren Betrag an. Es zeigt sich somit, dass diese beiden Berechnungen überhaupt nicht miteinander zu vergleichen sind. Übrigens erhält L. Ebert [3]) durch ein anderes Berechnungsverfahren aus unseren früheren Messungen Hydratationsradien, die erheblich kleiner sind, als die von uns berechneten. Doch glauben wir, dass seine Rechnung nur die untere Grenze ergibt, unsere dagegen die obere.

Abgesehen von diesen Betrachtungen erhalten die vorstehend mitgeteilten Messungen nun eine bedeutende experimentelle Stütze durch eine kürzlich erschienene Arbeit von R. Pechhold [4]). Pechhold arbeitet nach einer Kraftwirkungsmethode, d. h. der von R. Fürth vorgeschlagenen Ellipsoidmethode [5]). Nach Überwindung der zweifellos

[1]) Vgl. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).
[2]) P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 284 (1925).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 28 (1926).
[4]) Ann. d. Physik **83**, 427 (1927).
[5]) R. Fürth, Zeitschr. f. Physik **22**, 98 (1924).

nicht geringen experimentellen Schwierigkeiten (z. B. auch der von R. Fürth anfangs gefundenen Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Feldstärke [1]), die sich als durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden vorgetäuscht erwiesen hat) ist es ihm gelungen, die Methode zu einem brauchbaren Hilfsmittel, vor allem zur Untersuchung konzentrierterer Lösungen, auszubauen. Es hat sich nun gezeigt, dass unsere Messungen an verdünnten Lösungen durch diejenigen von R. Pechhold in überraschender Weise ergänzt werden, und umgekehrt: Während die Anwendbarkeit unserer Methode sich vor allem auf das Gebiet der

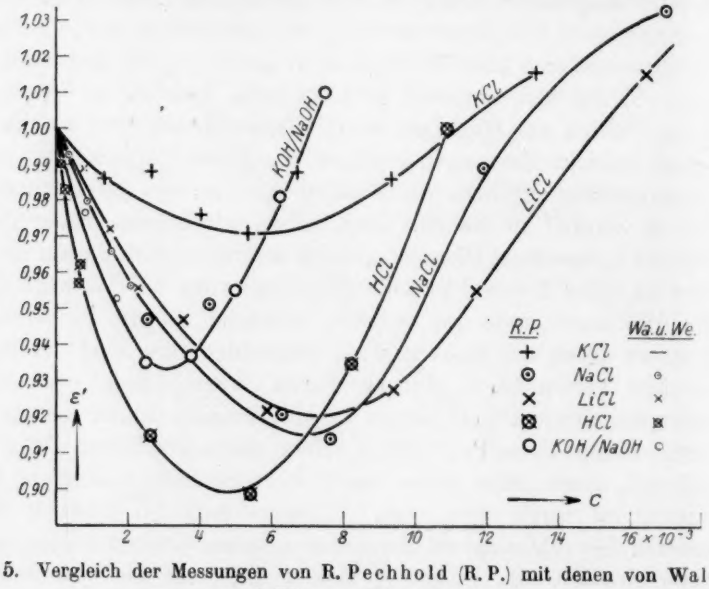


Fig. 5. Vergleich der Messungen von R. Pechhold (R. P.) mit denen von Walden und Werner (Wa. u. We.).

verdünnteren Lösungen bezieht, kann Pechhold am besten gerade die Lösungen höherer Konzentration messen, da bei den verdünnten Lösungen die Ellipsoidausschläge zu gering werden.

Tragen wir die Werte unserer Messungen an *KCl*, *NaCl*, *LiCl*, *KOH* und *HCl* zusammen mit denen von Pechhold in ein Koordinatensystem ein (Fig. 5), so zeigt sich, dass Pechholds Werte bei Extrapolation auf grössere Verdünnungen ohne weiteres in unsere Kurven übergehen. Eine Ausnahme bilden nur die *KCl*-Messungen, deren Verlauf bei Pechhold ganz erheblich flacher ist als bei uns. Es ist einst-

[1] R. Fürth, Physik. Zeitschr. **25**, 676 (1924).

weilen noch nicht ersichtlich, woher diese Unstimmigkeit rührt, da gerade das *KCl* als „Standardsalz" immer und immer wieder von uns untersucht worden ist, und da gerade sein Kurvenverlauf durch Jahre hindurch immer wieder bestätigt werden konnte (vgl. die oben mitgeteilten Resultate). Die bei den Pechholdschen Messungen am *KCl* sehr unregelmässig liegenden Werte legen die Vermutung nahe, dass das *KCl* vielleicht das von ihm zuerst untersuchte Salz ist, und dass damit zu einer Zeit, als seine Methode noch nicht ihre letzte Vollendung erreicht hatte, die Möglichkeit zu Fehlern gerade in diesem Zeitpunkt besonders gross war. Die relativ gute Übereinstimmung mit Sommer[1]) dürfte Pechhold dann von einer späteren Wiederholung der *KCl*-Messungen zurückgehalten haben.

Von dieser Ausnahme abgesehen, erblicken wir in der Tatsache, dass nach zwei so gänzlich verschiedenen Methoden so gut übereinstimmende Werte erhalten werden, den bindenden Beweis für die Richtigkeit des angegebenen Kurvenverlaufes. Interessant ist hierbei auch noch der Frequenzunterschied. Pechhold arbeitet mit Frequenzen von 50 Perioden, während die unsrigen von der Grössenordnung 10^8 sind. Es folgt hieraus, dass das Gebiet der Dispersion, die von Pechhold für die Unstimmigkeiten der von den verschiedenen Forschern gefundenen Resultate verantwortlich gemacht wird, erst bei Wellenlängen einsetzt, die kleiner sind als 5 m.

Die Pechholdschen Messungen ergeben aber noch ein zweites bemerkenswertes Resultat. Bei allen von ihm untersuchten Salzen findet er ein Minimum, d. h. einen Kurvenverlauf, der von R. Fürth bereits bei den ersten orientierenden Messungen nach seiner Methode gefunden, und gleichzeitig und unabhängig von uns auf Grund der Ergebnisse unserer Messungen an den nichtwässerigen Lösungsmitteln für Wasser vorausgesagt worden ist.

Im ganzen genommen scheint uns, dass in der Behandlung der Frage nach dem Verlauf der DK-Konzentrationskurven starker Elektrolyte nunmehr ein grosser Schritt vorwärts getan ist und dass dies so sehr umstrittene Problem seiner Lösung beträchtlich näher gerückt ist.

Von Interesse ist ferner noch ein Vergleich unserer Messungen mit Messungen, die nach der dritten der zur DK-Messung möglichen Methoden, d. h. nach der Brückenmethode ausgeführt sind. Wir ziehen hier die von Sack[2]) veröffentlichten Messungen heran, da sie hinsicht-

[1]) S. Sommer, Diss., Berlin 1923.
[2]) Physik. Zeitschr. **28**, 199 (1927).

lich der Auswahl der Salze am meisten Vergleichsmöglichkeiten mit den unsrigen bieten. Sack stellt für verdünnte Lösungen die Abnahme der DK als lineare Funktion von c (c = molare Konzentration) in folgender Form dar: $D_0 - D = D_0 \cdot \gamma \cdot c$.

Der Faktor γ lässt sich nach Sack sowohl theoretisch errechnen als auch experimentell bestimmen. Die folgende Tabelle gibt einerseits eine Zusammenstellung der aus unseren Messungen, aus denen von Sack und den von Pechhold für diesen Faktor je errechneten Werte, andererseits die Gegenüberstellung dieser Werte mit den von Sack berechneten theoretischen Werten.

Salze	Walden u. Werner	$Sack_{exp.}$	$Sack_{theor.}$	Pechhold
KCl	20·2	6·9	6·6	6·5 (9)
NaCl	21·0	7·1	6·6	14 (21)
LiCl	20·4	7·4	6·6	16 (18)
HCl	58·5	—	—	(58)
KOH/NaOH	26·5	—	—	(32)
$BaCl_2$	45·0	16·5	15·8	—
$CuSO_4$	35·6	19·0	18·5	—
$La(NO_3)_3$	68·2	24·2	27·1	—
$Th(NO_3)_4$	100	—	—	—

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Bekanntlich ordnen sich in der Gruppe der Alkalimetalle die Ionen nach ihren Radien in der Reihenfolge (*H*), *Li*, *Na*, *K*, (*Rb*), (*Cs*), derart, dass das *H*-Ion in dieser Reihe den kleinsten, das *Cs*-Ion den grössten Radius besitzt. Umgekehrt nimmt nun aber die Stärke des die Ionen umgebenden Feldes ab vom Wasserstoff zum Kalium. Dementsprechend muss nun auch, wie bereits weiter oben erwähnt, die Dipolbindung beim *H*-Ion am stärksten, beim *K*-Ion am geringsten sein, d. h. auch die Steilheit der Kurven muss in dem Sinne von *H* zu *K* abnehmen. Die Tabelle der Chloride zeigt nun (Spalte II), dass der Faktor γ, der ja ein Mass für diese Steilheit ist, in der Tat beim *HCl* am grössten, beim *KCl* am geringsten ist. Eine Ausnahme bildet aus bisher noch nicht ganz geklärten Gründen nur das *LiCl*. Die experimentellen Werte von Sack (Spalte III) zeigen den gleichen Verlauf, doch sind sie, wie schon erwähnt, bedeutend geringer als die unsrigen. Unbefriedigend ist auch, dass die theoretischen, von Sack errechneten Werte diesem Gang nicht Rechnung tragen. Zu den Pechholdschen Werten endlich [die

von uns nach Fig. 5 abgeschätzten Zahlen sind in Klammern gesetzt[1])] ist zu sagen, dass auch sie nicht den gewünschten Gang zeigen und dass der Sprung von *KCl* zu *NaCl* zweifellos zu gross ist. Auch aus diesem Vergleich geht also hervor, dass die Pechholdsche *KCl*-Messung etwas unwahrscheinlich ist. Die Werte für *NaCl* und *LiCl* sowie für *HCl* und *NaOH* sind zwar sehr vorsichtig geschätzt, lassen aber deutlich die weitgehende Annäherung an unsere Werte erkennen.

Bei den mehrwertigen Salzen ist nur ein Vergleich mit Sack möglich. Sowohl bei ihm als auch bei uns steigen die Werte an, d. h. die Steilheit der Kurven nimmt den theoretischen Vorstellungen entsprechend zu.

Verhielten sich bei den einwertigen Salzen die Sackschen Werte zu den unsrigen wie 1 : 3, so ist bei den mehrwertigen Salzen dies Verhältnis bemerkenswerterweise ebenfalls 1 : 3 (wenn man die Konzentrationen molar rechnet). Das Kupfersulfat, dessen Neigung zu Komplexbildungen bekannt ist, zeigte einen beträchlich geringeren Wert als das Bariumchlorid; bei den von Sack angegebenen Zahlen kommt diese Eigentümlichkeit nicht zum Ausdruck.

So zeigt also auch diese kleine Zusammenstellung die weitgehende Übereinstimmung unserer Resultate mit denen von Pechhold, aber auch die grosse Spannung, die noch immer zwischen den Ergebnissen der Brückenmethode einerseits, und, wie wir nunmehr sagen können, den beiden anderen Methoden, der Kraftwirkungs- und der Kapazitätsmethode andererseits herrscht. Es wird Aufgabe der weiteren Forschung sein, diese Unstimmigkeiten zu klären[2]).

Zusammenfassung.

1. Es werden einige Verbesserungen an der zu unseren bisherigen Messungen verwendeten Methode besprochen.

2. Es werden die Resultate neu ausgeführter DK-Messungen der der Lösungen von *KCl*, *NaCl*, *LiCl*, *HCl*, *KOH*, $Li \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$, $N(C_2H_5)_4 \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, $CuSO_4$, $Ba(ClO_4)_2$, $BaCl_2$, $La(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$, $K_4(Fe(CN)_6)$ mitgeteilt und besprochen.

[1]) Bei den Alkalilaugen ist der Vergleich nur mittelbar, da von Pechhold die *NaOH*, von uns dagegen die *KOH* untersucht worden ist, doch dürfte die Abweichung kaum gross sein, da für die Steilheit der Kurve wohl wesentlich das *OH*-Ion verantwortlich zu machen ist.

[2]) Vgl. hierzu die Arbeit von R. Skancke und E. Schreiner, Physik. Zeitschr. **28**, 597, Nr. 17, die deutlich die grossen Schwierigkeiten erkennen lässt, die mit den Messungen der DK leitender Lösungen nach der Brückenmethode verbunden sind.

3. Die neuen Zahlenwerte werden mit denen der Arbeit von R. Pechhold verglichen. Die beiden Arbeiten bilden eine erfreuliche gegenseitige Ergänzung. Eine Dispersion ist damit in dem ganzen Frequenzbereich von 10^1 bis 10^8 nicht festzustellen.

4. Diskussion des aus der Gleichung $D_0 - D = D_0 \cdot \gamma \cdot c$ von Sack sich ergebenden Faktors γ durch Vergleich der Messungen von Pechhold, Sack und Walden und Werner. Auch hier ergibt sich weitgehende Übereinstimmung zwischen Walden und Werner einerseits und Pechhold andererseits; weniger dagegen mit Sack.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft und des Elektrophysikausschusses ausgeführt worden.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
August 1927.

Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen[1].

V. Messungen an Saccharose, Harnstoff, Benzoesäure, Sulfanilsäure, Betain und Alanin in wässeriger Lösung.

Von

P. Walden und O. Werner.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27.)

Eine ausgedehnte Experimentaluntersuchung über die Grundlagen der zu unseren bisherigen Messungen verwendeten Methode (ausführlich soll darüber in der nächsten Mitteilung dieser Serie [VI] berichtet werden) veranlasste uns, eine Anzahl von Verbindungen hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens in wässeriger Lösung zu untersuchen, die bereits von anderen Autoren experimentell behandelt worden waren. Der Vergleich erlaubt Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit der Methode und ihren Gültigkeitsbereich zu ziehen. Unter diesem Gesichtspunkte wurden Saccharose, Harnstoff, sowie Benzoesäure und Sulfanilsäure zur Untersuchung herangezogen. Aus anderen Gründen wurden dann noch die Dielektrizitätskonstanten von Betain und α-Alanin in wässeriger Lösung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen am Schluss dieser Mitteilung wiedergegeben werden.

1. Saccharose.

Reiner Rohrzucker ist bereits mehrfach untersucht worden. Wir zitieren Drude[2], Harrington[3] und R. Fürth[4]. Die Drudeschen Messungen lassen wir hier fort, da sie ausserhalb des von uns untersuchten Konzentrationsbereiches liegen. Harrington arbeitet nach einer verbesserten Brückenmethode mit sehr langen Wellen, Fürth nach der sogenannten zweiten Drudeschen Methode mit 73 cm Wellen,

[1] Vgl. auch die vorangehende Mitteilung IV dieser Serie.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 267 (1897).
[3] Phys. Rev. **8**, 581 (1916).
[4] Ann. d. Physik **70**, 63 (1923).

während unsere Methode eine Kapazitätsmethode ist bei Verwendung von etwa 5 m langen Wellen.

Sollte der Rohrzucker als mehrwertiger Alkohol Dispersion zeigen, so müsste sich dies in dem weiten untersuchten Frequenzgebiet zu erkennen geben. Die im folgenden mitgeteilten Messungen bzw. der graphische Vergleich zeigen, dass dies nicht der Fall ist, wenigstens nicht in dem Gebiet über 5 m.

Rohrzucker. $t = 21{\cdot}4°$.

ε [1]	ε'	v	c
80·06	1·000	∞	0
79·84	0·997	118	0·00845
79·78	0·996	59	0·0169
79·53	0·994	29·6	0·0338
79·19	0·989	11·8	0·0845
78·44	0·980	5·9	0·169

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung mit Harrington in dem vergleichbaren Konzentrationsgebiet vollkommen, der in diesem Bereich liegende Punkt der Fürthschen Messungen liegt jedoch etwas abseits. Auch bei den höheren Konzentrationen ist die

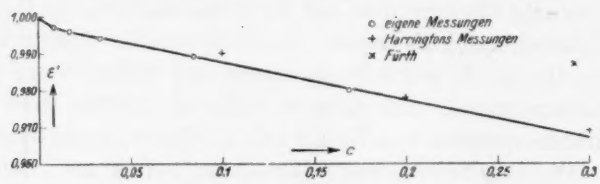


Fig. 1. Rohrzucker in Wasser.

Übereinstimmung zwischen Fürth und Harrington nicht sehr gut (Fürth weist selbst loc. cit. darauf hin), wobei es fraglich ist, ob diese Divergenz auf Dispersion beruht, da Drudes eigene Messungen sich denen von Harrington glatt anschliessen.

Im übrigen zeigt der Rohrzucker wie auch Dextrose und Lävulose [2] einen glatten Abfall. Ein Einfluss der speziellen Untersuchungsmethode kann nicht festgestellt werden.

---

[1] ε bedeutet die gemessene DK, $\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (ε_0 = DK des reinen Lösungsmittels), v = Verdünnung in Mol/Liter, c = Konzentration in Mol/Liter, t = Temperatur.

[2] Vgl. Fürth, loc. cit.

2. Harnstoff.

Der Harnstoff gehört ebenfalls zu den Stoffen, die bereits mehrfach untersucht worden sind, teils weil er als relativ einfach gebauter Körper, der zudem Nichtleiter ist, der Untersuchung keine Schwierigkeiten zu bieten schien, teils weil an ihm als an einem der ersten derartigen Stoffe mit zunehmender Konzentration recht beträchtliche Zunahmen der DK der Lösung gefunden wurden.

Zum Vergleich mit unseren eigenen Messungen führen wir wiederum Harrington[1]) und Fürth[2]) an. Wie indessen aus den unten mitgeteilten Messungen hervorgeht, liegen die Dinge doch nicht so einfach wie man angenommen hatte. Schon der Vergleich zwischen Harrington

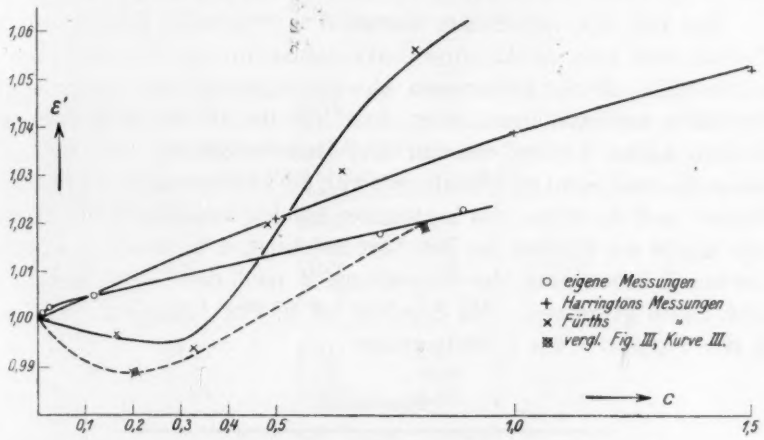


Fig. 2. Messungen an Harnstofflösungen.

und Fürth zeigt beträchliche Unterschiede. Die Zunahme der DK wird wohl von beiden bestätigt, der genaue Verlauf indessen ist völlig abweichend.

In der Fig. 2 geben wir die für den von uns untersuchten Konzentrationsbereich in Betracht kommenden Werte von Harrington und Fürth wieder, zusammen mit der ersten von unseren Messungen. Es zeigt sich, dass Harringtons Werte fast geradlinig ansteigen, während bei Fürth die Kurve zunächst ein Minimum durchläuft, um dann ebenfalls anzusteigen, wobei ihr Verlauf jedoch bedeutend steiler

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

ist als bei Harrington. Die von uns gefundene Kurve steigt wiederum stetig an und zeigt, wenn sie auch etwas flacher verläuft als die von Harrington, doch eine unverkennbare Annäherung an diese.

Harnstoff. $t = 20.4°$.

ε	ε'	v	c
80·40	1·0000	∞	0
80·46	1·0005	446	0·00224
80·55	1·0015	89·2	0·0112
80·62	1·0025	44·6	0·0224
80·80	1·005	8·9	0·112
81·70	1·018	1·4	0·719

Der von uns verwendete Harnstoff war reinstes Kahlbaumsches Produkt und kam direkt ohne Umkristallisation zur Messung. Um nun festzustellen, ob die gefundenen Abweichungen auf eine Unreinheit des Produktes zurückzuführen seien, bzw. ob die Art der Reinigung einen Einfluss haben könnte, wurden drei Harnstoffproben untersucht, von denen die erste nicht umkristallisiert war, die zweite wurde aus siedendem Wasser und die dritte aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Ausserdem wurde der Einfluss der Zeit berücksichtigt, d. h. dieselben Lösungen wurden 1. sofort nach der Herstellung, 2. nach drei Tagen und 3. nach acht Tagen gemessen. Das Ergebnis ist in den folgenden Daten bzw. in den Figuren 3 bis 5 niedergelegt.

Harnstoff.

ε	ε'	v	c
1. Harnstoff (Kahlbaum) nicht umkristallisiert. $t = 22·0°$.			
79·85	1·000	∞	0
80·35	1·005	4·90	0·204
81·75	1·021	1·23	0·815
Nach drei Tagen. $t = 22·0°$.			
79·85	1·000	∞	0
79·88	1·000	4·90	0·204
81·64	1·022	1·23	0·815
Nach acht Tagen. $t = 20·8°$.			
80·25	1·000	∞	0
79·81	0·989	4·90	0·204
81·70	1·019	1·23	0·815

Harnstoff (Fortsetzung).

ε	ε'	v	c
2. Harnstoff aus siedendem Wasser umkristallisiert. $t = 22{\cdot}0°$.			
79·85	1·000	∞	0
80·38	1·006	4·76	0·210
81·83	1·023	1·19	0·841
Nach drei Tagen. $t = 22{\cdot}0°$.			
79·85	1·000	∞	0
80·08	1·002	4·76	0·210
81·69	1·022	1·19	0·841
Nach acht Tagen. $t = 20{\cdot}8°$.			
80·25	1·000	∞	0
79·75	0·994	4·76	0·210
81·70	1·019	1·19	0·841
3. Harnstoff aus siedendem Alkohol umkristallisiert. $t = 22{\cdot}0°$.			
79·85	1·000	∞	0
80·30	1·004	6·54	0·153
81·32	1·019	1·63	0·613
Nach drei Tagen. $t = 22{\cdot}0°$.			
79·85	1·000	∞	0
80·10	1·003	6·54	0·153
81·30	1·019	1·63	0·613
Nach acht Tagen. $t = 20{\cdot}8°$.			
80·25	1·000	∞	0
80·25	1·000	6·54	0·153
81·10	1·011	1·63	0·613

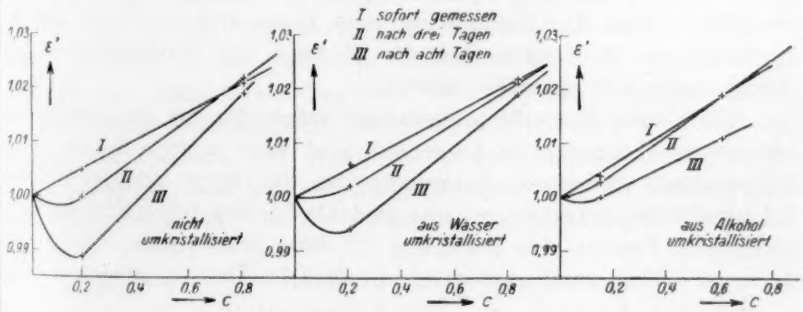
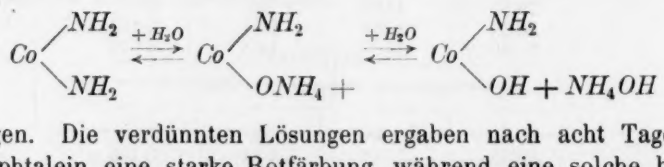


Fig. 3 bis 5. Einfluss der Zeit auf die DK von Harnstofflösungen.

Aus den mitgeteilten Daten, wie aus den Figuren geht zunächst hervor, dass die Art der Reinigung des Harnstoffs keinen Einfluss auf den Kurvenverlauf hat, sofern die Lösungen sofort nach ihrer Herstellung untersucht werden; in allen Fällen konnte vielmehr unsere erste Messung am Harnstoff bestätigt werden. Lassen wir nun aber die Lösungen einige Tage stehen, so können wir einen bemerkenswerten Vorgang beobachten. Die konzentrierteren Lösungen ändern ihre DK kaum, die verdünnten Lösungen hingegen zeigen immer geringere Zunahmen, und schliesslich sinkt der Wert sogar bis unter den für das reine Lösungsmittel, d. h. wir haben es hier mit ausgesprochenen Abnahmen zu tun. Damit zeigen die Kurven aber einen Verlauf, der sich immer mehr dem von Fürth gefundenen nähert. Die Frage nach dem Grunde für die erhöhende Wirkung des Harnstoffs auf die DK des Wassers lassen wir hier unerörtert und verweisen auf die Diskussion dieser Erscheinung bei Blüh[1]). Die mit dem Alter der Lösungen immer geringer werdenden Zunahmen, die sogar bis zu Abnahmen führen können, können vielleicht mit einer Hydrolyse des Harnstoffs erklärt werden. Für diesen Vorgang spricht 1., dass diese Erscheinung nur bei den verdünnten Lösungen zu beobachten ist, während die konzentrierteren Lösungen kaum eine Änderung zeigen; 2. aber konnten wir noch einen direkten Beweis für die Hydrolyse der Harnstoffmolekel in karbaminsaures Ammonium und Ammoniumhxdroxyd entspechend der Formel



erbringen. Die verdünnten Lösungen ergaben nach acht Tagen mit Phenolphtalein eine starke Rotfärbung, während eine solche bei den konzentrierten überhaupt nicht oder nur in ganz geringem Masse zu beobachten war. Die Erscheinung kann kaum anders als mit der Abspaltung von Ammoniak und der Bildung von Hydroxylionen aus Ammoniumhydroxyd erklärt werden.

Wenn man ferner die Änderungen vergleicht, die die verschieden behandelten Lösungen im Laufe der acht Tage erlitten haben, so ist festzustellen, dass diese Änderungen bei der nicht umkristallisierten Harnstoffprobe bedeutend grösser sind als bei den durch Kristallisation gereinigten Proben. Die Erklärung für diese Erscheinung dürfte wohl darin zu suchen sein, dass durch die Umkristallisation gewisse Fremd-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341 (1923).

stoffe entfernt worden sind, die auf die Hydrolyse beschleunigt einzuwirken vermögen.

Im ganzen genommen geht aus den mitgeteilten Messungen hervor, dass der Harnstoff durchaus nicht ein so einfach zu behandelnder Stoff ist, wie man bisher wohl angenommen hatte. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die von Fürth bei den grossen Verdünnungen gefundenen Abnahmen auf eine solche Hydrolyse des Harnstoffs zurückzuführen sind. Wir erkennen aber auch an dem Beispiel des Harnstoffs aufs neue die Bedeutung der „dielektrischen Analyse" für die Untersuchung von chemischen Stoffen und Vorgängen.

3. Benzoesäure und Sulfanilsäure.

Beide Säuren sind bereits von Blüh[1]) untersucht worden, und zwar im Hinblick auf die Frage der Zwitterionenbildung bei der Sulfanilsäure. Bei der Benzoesäure, bei der eine Zwitterionenbildung nicht in Frage kommt, findet er einen sehr steilen Abfall der DK der Lösung mit zunehmender Konzentration, bei der Sulfanilsäure hingegen findet Blüh eine starke Zunahme der DK bis zu einem Maximum, welches er dem Vorhandensein von vorwiegend Zwitterionen zuschreibt; daneben konstatiert er noch ein zweites Maximum, das er mit der Bildung eines inneren Salzes in Verbindung bringt.

Nach unseren Messungen können wir diesen Befund nicht bestätigen. Die Sulfanilsäure ist eine relativ starke Säure ($k = 5{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$, nach N. Bjerrum[2]) wahrscheinlich sogar noch grösser). Die hohen Leitfähigkeitsdaten deuten darauf hin, dass in verdünnten Lösungen $H^{\cdot}$- und $C_6H_4NH_2 \cdot COO^-$-Ionen in grossen Mengen vorhanden sind, während bei Vorhandensein von vorwiegend Zwitterionen diese Leitfähigkeit ganz unerklärlich wäre. Dass die beiden in para-Stellung befindlichen, entgegengesetzt geladenen Substituenten eine gewisse Verzerrung bzw. Polarisierung der Molekel hervorrufen können, soll nicht bestritten werden. Ebenso ist bei grossen Konzentrationen ein vorwiegend nach der Seite des Ampholyten liegendes Gleichgewicht zwischen diesen und der freien undissoziierten Säure nicht ausgeschlossen. Bei den Verdünnungen jedoch, mit denen wir es hier zu tun haben, werden bei der sicherlich sehr kleinen Dissoziationskonstante der Aminogruppe (wahrscheinlich kleiner als 10^{-17})[3]) nennenswerte Konzentrationen des

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 147 (1923).
[3]) Vgl. N. Bjerrum, loc. cit.

Zwitterions nicht vorhanden sein; für den Kurvenverlauf dürften vielmehr im wesentlichen das $H^{\cdot}$- bzw. $C_6H_4NH_2 \cdot COO^-$-Ion massgebend sein.

Sulfanilsäure. $t = 19{\cdot}6°$.

ε	ε'	v	c
80·70	1·000	∞	0
80·15	0·993	5590	0·000179
79·30	0·982	2240	0·000446
78·88	0·976	1120	0·000893
77·87	0·965	559	0·00179

Die Kurve (Fig. 6) zeigt gerade den entgegengesetzten Verlauf wie die von Blüh gefundene. Zunächst erfolgt bei den grossen Verdünnungen ein ziemlich steiler Abfall, der wohl wesentlich auf Rechnung des H-Ions zu setzen ist. Dann aber ist ein deutliches Umbiegen der Kurve zu erkennen, welches wir mit dem Rückgang der Dissoziation in die Ionen bzw. mit dem merklichen Auftreten der Zwitterform in Verbindung bringen möchten. Einen Grund für dieses Abweichen unserer Resultate von denen von Blüh vermögen wir nicht zu erkennen.

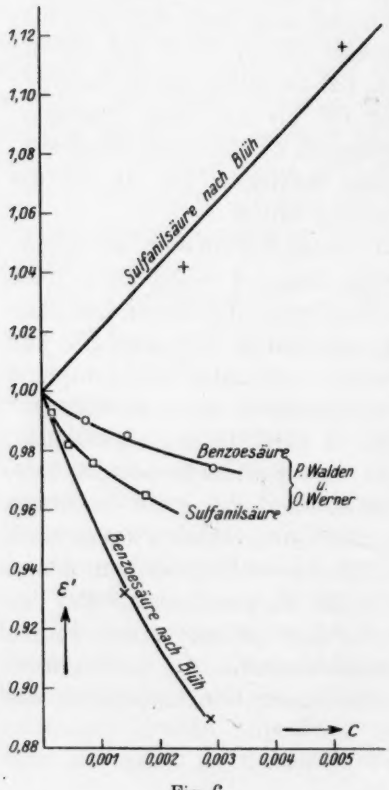


Fig. 6.
Sulfanilsäure- und Benzoesäurelösungen.

Die Benzoesäure, die an der Dissoziationskonstante $k = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ gemessen noch um eine Zehnerpotenz schwächer ist, als die Sulfanilsäure, zeigt entsprechend auch geringere Abnahmen.

Benzoesäure. $t = 20{\cdot}8°$.

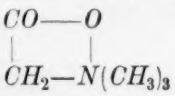
ε	ε'	v	c
80·25	1·000	∞	0
79·42	0·990	1350	0·00074
79·03	0·985	675	0·00148
78·16	0·974	338	0·00269

Wie die Fig. 6 zeigt, hat die Kurve fallende Tendenz, biegt jedoch sehr bald um; dies Verhalten lässt auf einen schnellen Rückgang der

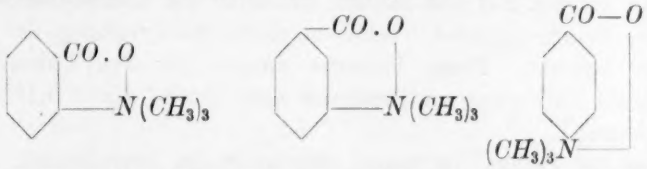
Dissoziation schliessen. Der von uns gefundene Kurvenverlauf ist bedeutend flacher als der nach Blüh; auch hier ist die Ursache der Unstimmigkeit unbekannt. Auf jeden Fall aber erscheint uns nach obiger Diskussion des Charakters der Sulfanilsäure und der Benzoesäure der von uns gefundene Kurvenverlauf bedeutend plausibler als der von Blüh gefundene.

4. Betain und Alanin.

Dass die Aminokarbonsäuren Zwitterstruktur besitzen, ist schon seit langem vermutet worden[1]). Für das Betain insbesondere ist von Pfeiffer[2]) auf Grund sterischer Betrachtungen eine Theorie aufgestellt worden, die dem chemischen Verhalten des Betains besser gerecht zu werden scheint, als die bisherigen Formeln. Man nahm früher an, dass das Betain ein inneres Salz von der Formel



sei. Pfeiffer lehnt diese Ringformel ab; er fasst vielmehr das Betain als Zwitterion mit ausgeprägtem Dipolcharakter auf. Er kommt zu dieser Anschauung durch Beobachtung der Anomalien, die bei der Bildung der Betaine der aromatischen Reihe auftreten. Während gewöhnlich ringförmige Kondensationsprodukte sich nur von den ortho-Formen ableiten, bilden sich bei den Betainen der Aminobenzoesäure diese ebenso leicht von den meta- und para-Formen.



Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den para-Verbindungen überhaupt nicht um Ringschlüsse handelt, die bei dem planen Bau der Benzolmolekel nur schwer zu erklären sind. Pfeiffer führt nun die Betaine auf ihre Stammsubstanzen, die quaternären Ammoniumbasen zurück, die als typische starke in Ionengittern kristallisierende Salze bekannt sind. Der Unterschied zu den typischen Salzen besteht nur darin, „dass in den Salzen vom *NaCl*-Typus die Ionen getrennt nebeneinander liegen, während in den Betainen die

[1]) Vgl. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 323 (1894); Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 35 (1899), sowie N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 1762 (1922).

[2]) Berl. Ber. **55**, 1762 (1922).

Ionen durch Atomketten miteinander verknüpft sind. Die Betainmoleküle sind daher, physikalisch betrachtet, typisch dipol-artige Gebilde". Auf Grund dieser Anschauungen erkennt man nun, dass in den ortho- und wohl auch in den meta-Verbindungen die beiden heteropolaren Ladungen sich einander soweit nähern können, dass die Annäherung einem Ringschlusse gleichkommt, wenn sie auch ihrem Wesen nach etwas ganz anderes ist. Bei der para-Form hingegen wird diese Annäherung nur schwer zu bewerkstelligen sein und wir kommen, wenn wir diese Anschauung auf die Betaine allgemein übertragen, zu der allgemeinen Formel $-O.OC-R-N(CH_3)_3{}^+$.

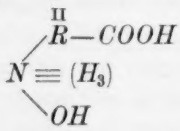
Hat aber das Betain ausgeprägten Dipolcharakter, so muss dies auch in seinem dielektrischen Verhalten zum Ausdruck kommen. Wir verwendeten ein Kahlbaumsches Präparat, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde.

Betain. $t = 20{\cdot}8°$.

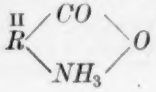
ε	ε'	v	c
80·25	1·000	∞	0
80·36	1·001	510	0·00196
80·52	1·002	102	0·00981
80·70	1·004	51	0·0196
81·64	1·019	10·2	0·0981

Man erkennt aus den Zahlen, wie auch aus untenstehender Figur, dass das Betain tatsächlich eine beträchtliche Erhöhung der DK des Wassers bewirkt. Diese Tatsache spricht für den Charakter des Betains als Zwitterion und bedeutet eine Stütze der Pfeifferschen Betaintheorie.

Wie das Betain, so lassen sich auch die Aminosäuren als Abkömmlinge der Ammoniumbasen auffassen.



Für eine Art inneren Ausgleichs spricht ihre geringe Leitfähigkeit. Man hat ihnen daher bereits früher betainartige Formeln zuerteilt:



Nach der Pfeifferschen Betaintheorie wäre diese Formel durch die folgende zu ersetzen, die ebenfalls den Zusammenhang mit den Betainen klar erkennen lässt.

$$-O\,.\,OC{-}R{-}NH_3{}^+$$

Dementsprechend werden wir auch hier bei nicht zu grossen Verdünnungen Zunahmen der DK der wässerigen Lösungen erwarten können[1]).

Für Glykokoll ($CH_2(NH_2)\,.\,COOH$) hat bereits Fürth den Nachweis erbracht, dass es sich hier um ein Zwitterion handelt, und nach einer Notiz von Blüh[2]) ist das Leucin ($C_4H_9\,.\,CH(NH_2)\,.\,COOH$) ebenfalls von Fürth mit dem erwarteten Erfolge gemessen worden. Als ein weiteres Beispiel konnten wir nun das α-Alanin ($CH_3\,.\,CH(NH_2)\,.\,COOH$) beibringen, welches, wie die Tabelle zeigt, ebenfalls erhöhend auf die DK des Wassers einwirkt (vgl. auch Fig. 7).

Alanin. $t = 19{\cdot}8$.

ε	ε'	v	c
80·68	1·000	∞	0
80·66	1·000	478	0·00209
80·82	1·001	95·6	0·0105
80·87	1·002	47·8	0·0209
81·35	1·008	9·6	0·1047

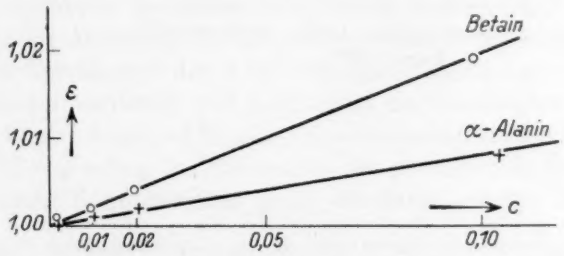


Fig. 7. Betain- und Alaninlösungen.

Somit hat auch bei den Aminosäuren die „dielektrische Analyse" die Bestätigung für die Pfeiffersche Betaintheorie erbracht.

[1]) Hier ist auch der im Vergleich zur Sulfanilsäure bedeutend geringere Unterschied zwischen der Säuredissoziationskonstante und der Basendissoziationskonstante bemerkenswert. Vgl. N. Bjerrum, loc. cit.

[2]) Loc. cit., S. 357.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Ergebnisse neuer Messungen an Saccharose mitgeteilt und die Resultate mit Harrington und R. Fürth verglichen. Es wird völlige Übereinstimmung mit Harringtons Messungen festgestellt.

2. Es werden die Ergebnisse der Messungen an wässerigen Harnstofflösungen mitgeteilt und ebenfalls mit Harrington und Fürth verglichen. Es ergibt sich eine Annäherung an die Messungen Harringtons. Der Kurvenverlauf der Fürthschen Messungen konnte nicht bestätigt werden. Es wird der experimentelle Nachweis erbracht, dass verdünnte Harnstofflösungen beim Altern eine Hydrolyse erleiden, die als Erklärung für die mangelnde Übereinstimmung der Fürthschen Resultate mit den unsrigen angenommen wird.

3. Es werden die Ergebnisse der Messungen an Sulfanilsäure und Benzoesäure mitgeteilt und mit den Messungen von O. Blüh verglichen. Eine Übereinstimmung konnte nicht konstatiert werden.

4. Es wird die Pfeiffersche Betaintheorie besprochen, und in diesem Zusammenhang werden die Ergebnisse der Messungen an Lösungen von Betain und α-Alanin mitgeteilt. Beide Stoffe bewirken der Pfeifferschen Theorie folgend eine Erhöhung der DK des Lösungsmittels. Beide Stoffe sind als typische Zwitterionen anzusprechen.

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft sowie des Elektrophysikausschusses durchgeführt worden.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
August 1927.

Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

VI. Eine Nachprüfung der apparativen Grundlagen unserer Messmethode[1]).

Von

P. Walden, H. Ulich und O. Werner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 27.)

Die Herren Hellmann und Zahn haben bei ihren Versuchen, Dielektrizitätskonstanten von wässerigen Elektrolytlösungen zu messen, nicht die gleichen Effekte gefunden wie andere Autoren, sondern sehr viel geringere Abnahmen der DK. Sie haben daher eine Mitteilung veröffentlicht[2]), in der besonders unsere Messungen einer theoretischen und experimentellen Kritik unterworfen werden. Die beiden Forscher kommen, nach Ausscheidung einiger anderer Möglichkeiten, zu dem Resultat, dass unsere Messungen höchstwahrscheinlich durch Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Sendekreis infolge zu enger Koppelung erheblich beeinflusst seien; diese Rückwirkung würde ja in der Tat mit der Änderung der Dämpfungskonstante des Resonanzkreises (die von der Leitfähigkeit der in den Flüssigkeitskondensator eingefüllten Lösung abhängt) variieren, und so eine von der Leitfähigkeit der Lösung abhängige Wellenlänge und Messkondensatoreinstellung zur Folge haben.

Obwohl wir schon bei Erscheinen der genannten kritischen Untersuchung einiges Beweismaterial gegen die darin von den Herren Hell-

[1]) Folgende Arbeiten sind unter dem gleichen Obertitel vorausgegangen: I: Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 177 (1925); II: **116**, 261 (1925); III: **124**, 405 (1926); IV und V: (im Druck). Weitere hierzu gehörige Veröffentlichungen sind: Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 43 (1924); Diss. O. Werner, Rostock 1925 (A); Ulich, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 413 (1925); Walden, Ulich und Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 107 (1926) (B). Die Arbeiten werden im folgenden mit ihren Nummern (I bis V) bzw. Buchstaben (A und B) zitiert.

[2]) Hellmann und Zahn, Physik. Zeitschr. **27**, 636 (1926); für das folgende kommen noch folgende zwei Veröffentlichungen der gleichen Verfasser in Betracht: Ann. d. Physik **80**, 191 und **81**, 711 (1926). Wir zitieren diese drei Arbeiten in der hier gegebenen Reihenfolge mit (1), (2), (3).

mann und Zahn vorgebrachten Bedenken zur Hand hatten, haben wir doch mit seiner Veröffentlichung gewartet, bis wir eine neue erschöpfende Nachprüfung der apparativen Grundlagen unserer Messmethode durchführen konnten. Nach ihrem Abschluss sind wir nunmehr in der Lage, die gegen unsere Messungen ausgesprochenen Einwände als nicht stichhaltig zurückzuweisen.

Der hauptsächlichste Punkt, an dem die Kritik der Herren Hellmann und Zahn gegen unsere Messmethode einsetzt, nämlich der zu enge Koppelungsabstand, zu dem uns die unzweckmässige Verwendung eines Thermoelementes als Detektor nötigte, war schon ein Jahr vor Abfassung ihrer kritischen Arbeit (1) gegenstandslos geworden, da wir nach Abschluss der in (II) mitgeteilten Messungen zur Verwendung eines hochempfindlichen Kristalldetektors übergingen. Dieser ermöglichte nicht nur, den Koppelungsabstand zwischen Resonanz- und Detektorkreis von wenigen Zentimetern auf ebensoviel Dezimeter zu erweitern, sondern auch demjenigen zwischen Sende- und Resonanzkreis, der früher (bei 7 cm Koppelungsringdurchmesser) etwa 10 cm betrug, beliebige Werte bis zu 1 m und darüber zu erteilen. Die in (III) mitgeteilten Messungen sind schon sämtlich mit Kristalldetektor und einer Koppelung von etwa 47 cm durchgeführt.

Wir haben nun durch zahlreiche Versuche, hauptsächlich an wässerigen *KCl*-Lösungen, nachgewiesen, dass der Übergang vom Thermokreuz zum Kristalldetektor und die Variation des Koppelungsabstandes in weiten Grenzen ohne Einfluss auf die Resultate ist. Wir bringen nachstehend (Tabelle 1) eine Übersicht über das an $^1/_{1000}$ norm. und $^1/_{500}$ norm. *KCl*-Lösungen gesammelte Material. Tabelliert ist die DK ε der Lösungen bezogen auf die des reinen Wassers ε_0 als Einheit $\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$. Variiert wurde der Koppelungsabstand des Sendekreises vom Resonanzkreis. Die Durchmesser der Koppelungsringe betrugen etwa 7 cm.

Auch durch Änderungen des Koppelungsabstandes Thermokreuz–Resonanzkreuz wurden die Resultate nicht beeinflusst.

Besondere Aufmerksamkeit haben wir von Anfang an darauf verwandt, direkte experimentelle Beweise für die Unabhängigkeit unserer Resultate von der Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen zu erhalten. Man kann sich leicht überlegen, wie dies bei unserer Methode möglich ist. Die Leitfähigkeit der Lösungen kann nämlich nur dadurch auf die Einstellung einwirken, dass sie die Dämpfungskonstante des Resonanzkreises ändert. Gelingt es nun,

Tabelle 1.

Datum	Temperatur (Grad C)	Koppelungsabstand (cm)	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$		Bemerkungen
			$^1/_{1000}$ norm. *KCl*	$^1/_{500}$ norm. *KlC*	
20. 3. 25.	20·0	etwa 10	0·9796	0·9592	Thermokreuz. Interpoliert aus den in (II) mitgeteilten Messungen.
14. 1. 26.	18·5	38	0·978	0·963	Kristalldetektor.
7. 12. 26.	20·4	47	0·980	0·960	„
8. 12. 26.	21·0	47	—	0·959	„
15. 3. 27.	19·2	76	0·980	0·959	„
17. 3. 27.	20·2	108	0·979	0·955	„
18. 3. 27.	20·2	47	0·979	0·955	„
28. 3. 27.	21·6	108	0·979	0·960	„
30. 3. 27.	21·6	73	0·979	0·959	„
30. 3. 27.	21·4	108	0·980	0·959	„
25. 4. 27.	21·4	73	0·979	0·959	„
		Im Mittel:	0·9793	0·9589	

unter Konstanthaltung der Lösung dem Kreise verschiedene Dämpfungskonstanten zu erteilen, und erhält man doch die gleiche Resonanzeinstellung, so ist bewiesen, dass die Dämpfung ohne merklichen Einfluss auf Wellenlänge und Resonanzlage war (denn voraussetzungsgemäss ist nur die Dämpfung geändert worden, Kapazität und Selbstinduktion des Resonanzkreises aber konstant geblieben).

Die eine Möglichkeit, dies zu verwirklichen, haben wir schon in (I), S. 201, beschrieben; ausführlicher ist sie in (A), S. 35 f., besprochen. Wir verbanden damals die Elektroden eines Flüssigkeitskondensators durch Graphitstriche variablen Widerstandes und untersuchten, ob die Resonanzlage erhalten blieb. Wir erhielten z. B. folgende Werte (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Resonanzlage	Gleichstromwiderstand des Graphitstrichs in Ohm	Resonanzlage	Gleichstromwiderstand des Graphitstrichs in Ohm
20·5	$3{\cdot}6 \cdot 10^4$	20·7	$8{\cdot}7 \cdot 10^4$
20·6	$1{\cdot}3 \cdot 10^4$	20·8	$> 10^7$
20·6	$> 10^7$	20·6	$1{\cdot}1 \cdot 10^4$
20·6	$1{\cdot}1 \cdot 10^4$	20·6	$5{\cdot}5 \cdot 10^4$
20·5	$1{\cdot}4 \cdot 10^4$		

Von einer Beeinflussung der Resonanzlage durch die Leitfähigkeit der Striche kann keine Rede sein. Die kleinen Schwankungen, die die Genauigkeit der Einstellung (damals höchstens $\pm 0{\cdot}05$ Teilstriche) nur wenig übersteigen, rühren wohl von der nicht konstanten Kapazität der Striche her; dass diese bei der sehr geringen Gesamtkapazität des Systems merklich war, geht daraus hervor, dass die Einstellung ohne den parallelen Widerstand bei 20·1 lag.

Die zweite Möglichkeit, unter Konstanthaltung der Lösung die Dämpfung des Kreises zu ändern, ist dadurch gegeben, dass man bei unserer Methode einen in weiten Grenzen beliebigen Anteil der konstanten Gesamtkapazität in den Flüssigkeitskondensator legen kann[1]. Je grösser die Kapazität des Flüssigkeitskondensators, desto kleiner ist auch seine Widerstandskapazität, desto geringer der Widerstand der darin enthaltenen Flüssigkeit (trotz konstanter spezifischer Leitfähigkeit), desto grösser also die Dämpfung. Allerdings wird, wenn man den Anteil der Gesamtkapazität, der im Flüssigkeitskondensator liegt, verkleinert, die DK-Differenz zwischen einem Lösungsmittel und einer Lösung eine geringere Wirkung auf die Gesamtkapazität des Systems ausüben; die als Kompensation für diese DK-Änderung am Messkondensator vorzunehmende Verschiebung wird kleiner ausfallen, die Genauigkeit der Messung wird geringer. Doch wird dies durch die Verbesserung der Resonanzschärfe zum Teil wieder ausgeglichen. Zu jeder neuen Kapazitätsverteilung gehört eine neue Eichung mit nichtleitenden Eichflüssigkeiten bekannter DK. Zur Veranschaulichung: Man habe eine wässerige Elektrolytlösung erstens in einem Gefäss untersucht, das einen erheblichen Teil der Gesamtkapazität darstellte und in dem sie einen niedrigen Widerstand, z. B. 10000 Ω, gab, und habe gefunden, dass sie in ihrer Wirkung auf die Resonanzeinstellung einer nichtleitenden a-prozentigen wässerigen Acetonlösung von bekannter DK äquivalent ist; man untersucht sie sodann zweitens, bei gleicher Gesamtkapazität[2] in einem Gefäss mit kleineren Elektroden oder grösserem Elektrodenabstand, in dem sie 100000 Ω Widerstand bietet.

[1] Wir erinnern daran, dass sich die Kapazität des Resonanzkreises in unserer Anordnung zusammensetzt aus 1. einem festen Anteil, 2. dem „Flüssigkeitskondensator" und 3. dem „Messkondensator". Die durch eine DK-Änderung der eingefüllten Flüssigkeit an der Kapazität des Flüssigkeitskondensators hervorgerufene Änderung wird durch eine entgegengesetzte Änderung am Messkondensator kompensiert. Durch empirische Eichung mit nichtleitenden Flüssigkeiten wird festgestellt, welchen DK-Änderungen der Flüssigkeit diese Verschiebungen am Messkondensator äquivalent sind.

[2] Die Forderung der konstanten Gesamtkapazität wird am einfachsten dadurch erfüllt, dass man die Selbstinduktion des Resonanzkreises ungeändert lässt.

so dass die Dämpfung des Systems eine ausserordentlich viel kleinere wird. War nun im ersten Versuch nur ihre DK, nicht aber ihre Leitfähigkeit von Einfluss auf die Einstellung, so muss im zweiten Falle ihre Einwirkung auf die Resonanzeinstellung wiederum dieser selben a-prozentigen Acetonlösung äquivalent sein. Gibt der Versuch in der Tat dieses Resultat, so scheint es uns, dass man die Unabhängigkeit des gewonnenen DK-Wertes von der Leitfähigkeit der Lösung nicht eindrucksvoller und unwiderlegbarer dartun kann[1]).

Wir haben solche Versuche angestellt und dabei die abgebildeten Gefässformen benutzt (Fig. 1). Gefäss II wurde mit verschiedenen Füll-

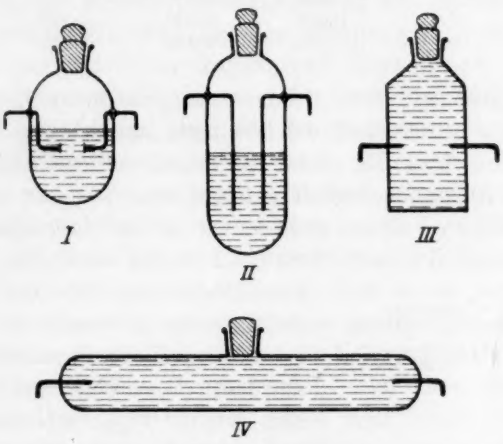


Fig. 1. Gefässformen.

höhen benutzt (a und b). Gefäss III war aus Hartgummi, die anderen aus Glas. Alle Elektroden waren aus Platin. Tabelle 3 gibt die Resultate wieder. In Spalte 1 ist das benutzte Gefäss (Bezeichnung wie in Fig. 1), in Spalte 2 der Widerstand einer $^1/_{1000}$ norm. KCl-Lösung in diesem Gefäss, in Spalte 3 die in denselben Gefäss bei gleicher Füllhöhe gemessene DK derselben Lösung, bezogen auf die des reinen Wassers als Einheit, in Spalte 4 die unter gleichen Verhältnissen gemessene DK einer $^1/_{500}$ norm. KCl-Lösung angegeben. Als nicht-

[1]) Denn, hätte im ersten Versuch die starke Dämpfung eine Verschiebung der Frequenz gegenüber der bei Einfüllung von nichtleitenden Eichflüssigkeiten sich einstellenden hervorgerufen, so wäre dieser Effekt beim zweiten Versuch fast ausgeblieben. Die zu messende Lösung könnte dann nicht mehr mit dieser selben Eichflüssigkeit übereinstimmende Einstellung ergeben.

leitende Eichflüssigkeit wurde hier meist Wasser von verschiedenen Temperaturen verwendet. — Die Messreihen sind zum Teil mit in Tabelle 1 aufgeführten identisch.

Tabelle 3.

Gefäss	Widerstand in Ohm $^1/_{1000}$ norm. *KCl*	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$	
		$^1/_{1000}$ norm. *KCl*	$^1/_{500}$ norm. *KCl*
I	nicht gemessen	0·980	0·959
II a	18600	0·979	—
II b	15200	0·976	—
III	15800	0·980	0·959
IV	170000	0·980	0·949

Man erkennt an Tabelle 3, dass die gefundenen Einstellungen in der Tat von der Leitfähigkeit der Lösungen unabhängig, also eine eindeutige Funktion ihrer DK sind. (Es ist zu berücksichtigen, dass bei Gefäss IV die Ablesegenauigkeit geringer war.)

Einen weiteren Versuch stellten wir an mit Lösungen von Tetrapropylammoniumjodid in *o*-Nitrotoluol [siehe auch (III)]. Fig. 2 gibt zwei Messreihen wieder, die in zwei Gefässen der Formen I und II mit verschiedenem Elektrodenabstand angestellt wurden. Die Widerstände verhielten sich wie $1 : 2^1/_2$, und zwar waren sie bei der ersten Messreihe niedriger (konzentrierteste Lösung etwa 5000 Ω). Innerhalb der hier etwas grösseren Messfehler als bei wässerigen Lösungen ist die Übereinstimmung der beiden Messreihen sehr befriedigend (*c* ist die Konzentration in Molen pro Liter).

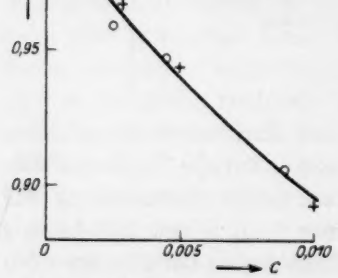


Fig. 2. $N(C_3H_7)_4$ in *o*-Nitrotoluol.

Tabelle 3 und Fig. 2 sind übrigens auch Beweise für die Eignung der von uns verwendeten Gefässformen. Die von Hellmann und Zahn (1) vorgeschlagenen Hartgummigefässe der Form III haben sich auch bei uns als sehr bequem erwiesen und sind neuerdings bei Messungen an wässerigen Lösungen vorzugsweise angewendet worden. Für nichtwässerige Lösungsmittel ist Hartgummi meist weniger brauchbar, da er vielfach durch das Lösungsmittel angegriffen wird. Ferner

beweist das angeführte Zahlenmaterial, wie unwesentlich der früher schon mehrfach diskutierte[1]) Einfluss der Leitfähigkeit auf die Eigenfrequenz des Resonanzkreises ist.

Angesichts dieses Beweismaterials über die Unabhängigkeit der Messresultate vom Koppelungsabstand und von der Dämpfung des Resonanzkreises muss man sich fragen, wie es möglich ist, dass die Herren Hellmann und Zahn bei der Nachprüfung unserer Resultate mit einer nach unseren Angaben gebauten Apparatur im Gegenteil eine starke Abhängigkeit von diesen Faktoren fanden. Wenn wir auch natürlich nur Vermutungen darüber äussern können, so hoffen wir doch, mit den nachfolgenden Mitteilungen das Richtige zu treffen.

Holborn[2]), mit dessen Röhrenanordnung wir ja arbeiten, sagt in seiner Arbeit auf S. 331/332: „Bei der Schaltung[3]) ... ist die Abstimmung infolge der stärkeren kapazitiven Koppelung[4]) um so verwaschener, je kürzer die Welle ist. Man stellt die Länge der Gitterleitung zweckmässig so ein, dass der Anodengleichstrom ... möglichst niedrig ist und die Schwingungen beim Einschalten der Anodenspannung noch von selbst einsetzen. Alsdann hängt nämlich die Frequenz des Senders nur wenig vom Heizstrom ab. Die Röhren erregen den Anodenkreis nahezu in seiner Eigenfrequenz und Oberschwingungen treten nicht auf.“ Hieraus geht hervor, dass es zu jeder Länge des Anodenparalleldrahtsystems eine ganz bestimmte optimale Länge des Gitterparalleldrahtsystems gibt, bei der die Schwingungen gerade in der Eigenfrequenz des Systems erregt werden. Bei allen anderen Gitterdrahtlängen ist dies nicht der Fall, und man erhält Schwingungen, deren Frequenz stark von äusseren Einflüssen, insbesondere auch, wie wir fanden, von der Energieaufnahme durch einen Resonanzkreis abhängt. Arbeiteten wir nicht mit dieser optimalen Abstimmung, so erwiesen sich auch die Einstellungen als abhängig vom Koppelungsabstand und von der Dämpfung des Resonanzkreises. Wir möchten also annehmen, dass die Herren Hellmann und Zahn in diesem wesentlichen Punkte von Holborns Angaben abgewichen sind.

In einer Beziehung stimmt allerdings unser Befund mit dem der Herren Hellmann und Zahn nicht überein. Wir erhielten nämlich,

---

[1]) (I), S. 197 ff.; (B); Lattey, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 105 (1926); Hellmann und Zahn (1), S. 638, Anmerkung 2.

[2]) Zeitschr. f. Physik **6**, 328 (1921).

[3]) Gemeint ist die von uns verwendete Sendeschaltung.

[4]) Nämlich der kapazitiven Koppelung innerhalb der Röhren zwischen Heizdraht und Gitter, sowie Gitter und Anode.

wenn wir mit nicht optimaler Abstimmung arbeiteten, bei zu enger Koppelung zu flache Kurven, die sich bei Vergrösserung des Koppelungsabstandes dem richtigen, steileren Verlauf zunehmend annäherten. Dagegen sagen die Herren Hellmann und Zahn auf S. 639 ihrer Arbeit (1), dass sie gerade bei der einwandfreiesten ganz losen Koppelung ganz geringe Änderungen der Resonanzeinstellung gegenüber reinem Wasser erhalten haben, während sie bei enger Koppelung steilere Kurven erhielten. Wir vermögen uns diesen entgegengesetzten Befund nicht zu erklären und haben, trotz mannigfacher Versuche, nie ein derartiges Verhalten beobachtet

Was nun die Resultate selbst anlangt, so sind seit Erscheinen der drei zitierten Arbeiten der Herren Hellmann und Zahn zwei wichtige Experimentaluntersuchungen über Dielektrizitätskonstanten wässeriger Lösungen erschienen, von Sack[1]) nach der Nernstschen

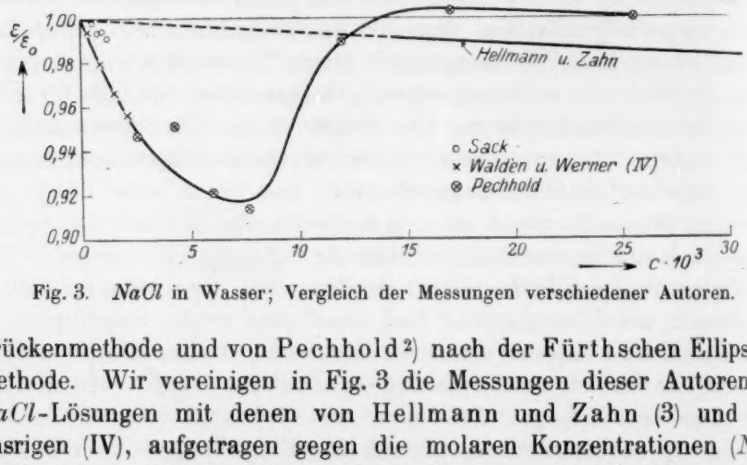


Fig. 3. *NaCl* in Wasser; Vergleich der Messungen verschiedener Autoren.

Brückenmethode und von Pechhold[2]) nach der Fürthschen Ellipsoidmethode. Wir vereinigen in Fig. 3 die Messungen dieser Autoren an *NaCl*-Lösungen mit denen von Hellmann und Zahn (3) und den unsrigen (IV), aufgetragen gegen die molaren Konzentrationen (*NaCl* ist das einzige Beispiel, das Vergleich aller genannten Arbeiten ermöglicht). Man sieht, dass unsere Messungen genau in Pechholds Kurve überleiten. Die Werte von Hellmann und Zahn stimmen bei den hohen Konzentrationen, bei denen die Dekrementsmethode anwendbar war (ausgezogener Teil der Kurve), ungefähr mit Pechholds Kurve überein. Jedoch glauben die Herren Hellmann und Zahn für die grösseren Verdünnungen aus der Auswertung ihrer Kurven „schliessen

[1]) Physik. Zeitschr. **28**, 199 (1927).

[2]) Ann. d. Physik **83**, 427 (1927); diese Arbeit erschien erst, als wir bereits im Begriff waren, die vorliegende Mitteilung sowie auch die Arbeiten (IV) und (V) zur Veröffentlichung zusammenzustellen.

zu müssen, dass ein Abfall der DK bis zu Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ stattfindet und dass erst dann ein Umbiegen beginnt" (3). Sie nehmen also, wie sie auch an anderen Stellen ihrer Arbeiten stark betonen, ein stetiges Absinken der Kurve (ohne Minimum) auch im Gebiet der verdünnteren Lösungen an (wir haben dies durch den gestrichelten Teil der Kurve angedeutet) und teilen mit, dass sie durch Messungen nach der zweiten Drudeschen Methode sowie nach unserem Verfahren diese Annahme bestätigen konnten. Vergleich des von den Herren Hellmann und Zahn angegebenen Verlaufs mit den von anderen Autoren gefundenen führt also zu dem Resultat, dass die Messungen bzw. Annahmen der Herren in verdünnten Lösungen mit allen anderen Arbeiten nicht in Einklang sind, während ihre nach der Dekrementsmethode erhaltenen Werte in konzentrierteren Lösungen im Falle des *NaCl* mit Pechholds Messungen einigermassen in Einklang stehen. Doch dürfte in Anbetracht der zahlreichen Vorbehalte, unter denen die Messungen der ersteren mitgeteilt werden, ein abschliessendes Urteil auf Grund dieses einzigen Vergleichs kaum möglich sein.

Um andererseits die vorzügliche Übereinstimmung, die zwischen unseren und Herrn Pechholds Werten besteht, noch an anderen Beispielen aufzuzeigen, bringen wir in Fig. 4 (S. 426) noch Messungen an *HCl* und *LiCl*[1]).

Schliesslich sei auch noch auf die Frage der Dispersion eingegangen, die Pechhold für die Abweichungen der nach verschiedenen Methoden gefundenen Resultate verantwortlich macht. Die Übereinstimmung unserer Resultate mit denen von Pechhold trotz eines Frequenzunterschiedes von 10^6 spricht dafür, dass mindestens in dem Gebiet von den ganz langen Wellen (Frequenz 50) bis zu den von uns verwendeten 5 m-Wellen keine Dispersion eintritt[2]). Auch an Lösungen eines Nichtelektrolyten, des Rohrzuckers, bei dem als mehrwertigen Alkohol doch ebenfalls eine Dispersion im Gebiete kürzerer Wellen zu erwarten wäre, konnten wir durch Vergleich mit Harrington[3]) den

[1]) Erwähnt sei hier noch, dass unsere Messungen an *KCl* und $CuSO_4$ in leidlicher Übereinstimmung stehen mit den von Herrn Lattey [Phil. Mag. **41**, 329 (1921)] ebenfalls nach einer Resonanzmethode erhaltenen. Im ganzen deuten Latteys Messungen einen noch etwas steileren Verlauf an als die unseren. Sie liegen aber viel unregelmässiger.

[2]) Dagegen sind wir aus theoretischen Gründen geneigt, für die ansteigenden Teile der DK-Kurven Dispersion zu erwarten [siehe (II), S. 288].

[3]) Phys. Rev. **8**, 581 (1916).

Nachweis erbringen, dass eine Dispersion noch nicht zu beobachten ist. Harrington arbeitet mit langen Wellen nach einer verbesserten Brückenmethode. Seine und unsere Resultate stimmen innerhalb des vergleichbaren Konzentrationsgebietes völlig überein (vgl. V).

Ungeklärt bleibt dann aber immer noch die Frage, warum die nach der Nernstschen Brückenmethode erhaltenen Kurven [Sack, loc. cit., und Sommer[2])] nur etwa den halben Neigungswinkel haben als Pechholds und unsere Grenztangenten.

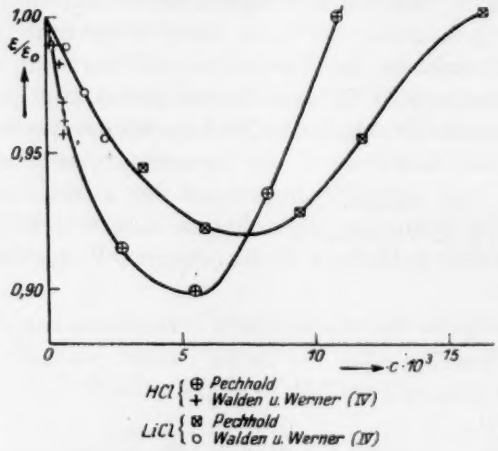


Fig. 4. *HCl* und *LiCl* in Wasser.

Man muss hoffen, dass weitere Versuche auch diese Unstimmigkeiten aufklären. Sicherlich würde die Lösung des Problems der DK-Messungen an leitenden Flüssigkeiten einen sehr grossen Fortschritt machen, wenn sich alle auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher bemühen würden, die Nichtbeeinflussung ihrer Resultate durch die Leitfähigkeit der Lösungen mit ebenso einleuchtenden Experimenten zu beweisen, wie wir es zu tun uns bemüht haben.

[1]) Diss., Berlin 1923.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
August 1927.

Die Protonenisomerie.

Von

W. A. Plotnikow.

(Eingegangen am 16. 8. 27.)

1. Isotope höherer Ordnung.

Auf die Möglichkeit von „Isotopen höherer Ordnung“ oder „isobaren Isotopen“ haben Soddy und St. Meyer[1]) schon in den Jahren 1918 bis 1919 hingewiesen.

Auf Soddys Vorschlag hat man den Namen „Isotope“ für die Elemente eingeführt, die bei gleicher Kernladungszahl verschiedenes Atomgewicht haben. Aber später hat Soddy solche Elemente „heterobare Isotope“ genannt.

Die Trennung der heterobaren Isotopen ist nur dadurch möglich, dass sie verschiedenes Atomgewicht haben, die radioaktiven heterobaren Isotopen unterscheiden sich noch durch ihre radioaktiven Eigenschaften. Wenn die Isotopen nicht nur gleiche Ordnungszahl, sondern auch gleiche Masse haben, so müssen sie beim jetzigen Stande unserer Wissenschaft als völlig untrennbar gelten.

Solche Isotope nennt Soddy „Isobare Isotope“, Meyer „Isotope höherer Ordnung“.

Bei nicht radioaktiven Elementen kann man die Isotopie der höheren Ordnung nur durch künstliche Atomzertrümmerung an den Tag bringen. Sind die Isotopen der höheren Ordnung radioaktiv, so unterscheiden sie sich auch durch ihre radioaktiven Eigenschaften. Noch schärfer wird der Unterschied, wenn ein Isotop radioaktiv, das andere aber nicht radioaktiv ist. In den Zerfallschematen, die jetzt als die wahrscheinlichsten gelten, finden wir einige Paare von isobaren Isotopen[2]):

---

[1]) Meyer, Wiener Ber. **127**, S. 1283. Soddy, T., **115**, 1 (1919). Leider ist es mir nicht gelungen, diese Abhandlungen im Original zu lesen. Ich zitiere die Arbeit von Soddy nach dem Buche: Stewart. Recent Advances in Physical und Inorganic Chemistry, und die Arbeit von Meyer nach dem Handbuch der Physik, Geiger und Scheel, Bd. XXII, S. 186.

[2]) Handb. d. Physik **22**, S. 186, 234, 274. Curie, L'isotopie, 150 (1924).

1. UX_2—UZ 2. UY—Ionium 3. RaC—AcA
4. RaD—AcB 5. RaE—AcC 6. RaJ—AcC
7. RaC zerfällt dual, nach dem Schema:

$$RaC \begin{cases} \alpha\text{—}RaC'' \rightarrow \beta \\ \beta\text{—}RaC' \rightarrow \alpha \end{cases}$$

Aus RaC'' durch β-Emission und aus RaC' durch α-Emission sollen die Elemente mit gleichem Atomgewicht und gleicher Ordnungszahl entstehen. Viele Forscher sehen die beiden Produkte aus RaC' und aus RaC'' als identisch an (RaD). Aber es ist auch die andere Meinung ausgesprochen worden, dass das Element RaD nur aus RaC' entsteht; aus RaC'' aber ganz anderes Element $Ra\Omega$, das sogar keine radioaktiven Eigenschaften besitzt.

Stewart[1]) bezeichnet diesen Fall als ein typisches Beispiel der isobaren Isotopie. Da die Existenz des nichtradioaktiven Elementes $Ra\Omega$ noch nicht sicher bewiesen ist, ist es interessant die Energieänderungen bei dem Zerfalle von RaC nach beiden Richtungen zu vergleichen.

RaC' sendet α-Teilchen mit der Geschwindigkeit $1{\cdot}922 \cdot 10^9$ cm/sec aus, die Halbierungszeit hat einen kleinen Wert etwa $1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ sec. Die α-Teilchen des RaC haben die Geschwindigkeit etwa $1{\cdot}57 \cdot 10^9$ cm/sec und $T = 1{\cdot}69 \cdot 10^3$ sec. Die Zahlen für RaC sind nur appoximative, aber das Vergleichen der oben angeführten Daten zeigt ganz deutlich, dass die Energie der α-Teilchen für RaC und RaC' verschiedene Werte hat; also, da die Energie der Zerfallprodukte verschieden ist, so sind die aus RaC' und aus RaC'' entstehenden Elemente nicht identisch; wir können sie als isobare Isotope ansehen.

Früher ist angeführt worden, dass RaD und AcB gleiches Atomgewicht und gleiche Ordnungszahl haben. Somit begegnen wir hier einer Gruppe aus drei Isotopen höherer Ordnung: RaD, AcB, $Ra\Omega$.

8. Bisweilen können die radioaktiven Umwandlungen auf die Existenz von Isotopen der höheren Ordnung auch unter nichtradioaktiven Elementen hinweisen. So zerfällt AcC, ebenso wie RaC, nach zwei Richtungen, wie folgendes Schema zeigt:

$$AcC \begin{cases} \beta \rightarrow AcC' \rightarrow \alpha \rightarrow AcD \\ \alpha \rightarrow AcC'' \rightarrow \beta \rightarrow AcD \end{cases}$$

[1]) Loc. cit. 106.

Die beiden Zerfallprodukte *AcD* haben das gleiche Atomgewicht und die gleiche Ordnungszahl. Aber die Halbierungszeit ist für *AcC* 2·16 min, für *AcC'* $5 \cdot 10^{-3}$ sec; die Geschwindigkeiten der α-Teilchen sind auch verschieden. Also da die Energieenänderungen in beiden Zweigen verschieden sind, haben wir Recht die nichtradioaktiven Zerfallprodukte als Isotope höherer Ordnung anzusehen.

9. Ganz analoge Erscheinungen finden wir in der *Th*-Reihe. Nur ist hier der Unterschied in *T*-Werten noch grösser: $3{\cdot}63 \cdot 10^3$ sec für *ThC* und 10^{-11} sec für *ThC*. Deshalb müssen die Zerfallprodukte (*ThD*) verschiedenen Energieeninhalt besitzen.

2. Die Kernverpackung bei dem radioaktiven Zerfalle.

Da die radioaktiven isobaren Isotopen bei gleichem Atomgewicht und bei gleicher Ordnungszahl verschiedene radioaktive Eigenschaften zeigen, so ist die Isotopie dieser Art durch verschiedene Kernstruktur zu erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Isotopie der höheren Ordnung durch die analogen Kernveränderungen bedingt wird, wie beim radioaktiven Zerfall.

Nach der „Verpackungshypothese“[1]) können die Atomkerne vier und mehr Protonen erhalten. In den radioaktiven Elementen verpacken sich vier Protonen zu einem Heliumkern und die dabei freiwerdende Energie geht teils in die Energie der unmittelbar ausgesandten α- und β-Teilchen und γ-Strahlen, teils aber werden die anderen Kernteile auf Kosten der Verpackungsenergie auf höhere Energieniveaux hinübergeworfen. Deshalb sind die ersten Zerfallsprodukte instabil, sie zerfallen allmählich auf Kosten derselben Verpackungsenergie von vier Protonen.

Wenn ein Heliumkern aus freien Protonen und Elektronen gebildet wird, so ist der Verlust an Masse gleich 0·032; im Sinne der Relativitätstheorie kann dieser Massenverlust bei der Bildung von einem Grammatom *He* aus vier Grammatomen Wasserstoff $6{\cdot}88 \cdot 10^{11}$ gcal geben. Und nach den kalorimetrischen Messungen entwickelt 1 g *Ra* im Gleichgewicht mit seiner Emanation und mit dem kurzlebigen Niederschlag 137 bis 139 cal pro Stunde[2]). Für den Zerfall von einem Grammatom *Ra* gibt das $6{\cdot}7 \cdot 10^{11}$ cal, d. h. denselben Wert, wie bei der Bildung von einem Grammatom *He*.

Dieses merkwürdige Zusammenfallen und einige andere Folgerungen sprechen zugunsten der Verpackungshypothese.

[1]) W. A. Plotnikow, Die Verpackungshypothese. Zeitschr. f. Physik **28**, 339 (1924).
[2]) Handb. d. Physik **22**, S. 218.

Also können wir nach unserer Hypothese annehmen, dass der positive Teil des Radiumkernes (Atomgewicht = 226) die folgende Zusammensetzung hat: $nHe^{++} + 4mH^{+} + 2H^{+}$.

n bedeutet hier die Zahl der fertigen α-Teilchen, m die Zahl der Gruppen aus vier Protonen, die noch nicht verpackt sind. Die Gruppe aus vier Protonen und vier Elektronen bekommt bisweilen eine solche Konfiguration, die die Protonenverpackung begünstigt. Dabei tritt eine stürmische Reaktion ein der zufolge die Verpackung statt hat.

3. Die Protonenisomerie.

Nehmen wir an, dass vier Protonen und zwei Elektronen, neben den anderen Bestandteilen, sich in einem Atomkern befinden. Bei der Verpackung tritt die folgende Reaktion ein:

$$4H^{+} + 2e^{-} = He^{++} + 0{\cdot}032.$$

0·032 bedeutet den Massenverlust. Verändert sich ein Teil der Atome eines Elementes nach der oben angeführten Gleichung, so bilden sich neue Atome ganz anderer Art, da ihr Energieninhalt sich von dem früheren unterscheidet, aber die Ordnungszahl bleibt dieselbe und die Masse vermindert sich nur sehr wenig. Ist das Element radioaktiv, so bildet sich bei der Verpackung ein neues radioaktives Element, da die Kernstruktur und der Energieninhalt sich bei der Verpackung bedeutend ändern.

Dieses neue Element ist der „isobare Isotop“ oder „Isotop der höheren Ordnung“ des früheren Elements.

Die hier angezeigte Verschiedenheit der Kernstruktur können die Elemente mit verschiedenem Atomgewicht und mit verschiedener Ordnungszahl aufweisen. Z. B. nehmen wir die Elemente *Co* und *Ni*. Die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Elemente erklärt sich durch den Unterschied in den Kernladungen, in den Massen, in der Zahl und Konfiguration der äusseren Elektronen. Aber nach unserer Hypothese muss man noch die Möglichkeit der Protonenverpackung in Betracht ziehen. Nehmen wir an, dass der Atomkern von Kobalt (Atomgewicht 59 und Nr. 27) 14 α-Teilchen und drei Protonen und der Atomkern von Nickel (Atomgewicht 58 und Nr. 28) 13 α-Teilchen und sechs Protonen enthalten.

Daraus muss man folgern, dass der Atomkern von *Co* dann beständiger als der Nickelkern sein müsste.

Wenn meine Erklärung der oben angeführten Erscheinungen richtig ist, so erscheint die Bezeichnung „Isotopie“ hier nicht am Platze, da die Protonenverpackung auch in nicht isotopen Elementen eintreten

kann. Die Bezeichnung „Isobare“ ist auch nicht ganz richtig, da die Masse bei der Verpackung sich in den meisten Fällen vermindert. Man könnte die hier beschriebene Erscheinung die Protonenisomerie und die Elemente mit verschiedenem Grade der Kernverpackung Protonenisomere nennen.

4. Einige Anwendungen der Hypothese der Protonenisomerie.

In dieser Mitteilung wollte ich nur auf die Möglichkeit der Protonenisomerie hinweisen. Doch für die Illustration unserer Hypothese wäre es vielleicht zweckmässig, hier noch einige Anwendungen derselben anzuführen.

I. Ist „die Isotopie der höheren Ordnung“ durch die Protonenisomerie bedingt, so müssen die Isotope der höheren Ordnung ganz verschiedene Beständigkeit äussern. Hier führen wir das Verhältnis der Halbierungszeiten für alle bekannten Isotope der höheren Ordnung an:

$$UZ : UX_2 = 343 \qquad Jo : UJ = 3{\cdot}2 \cdot 10^6 \qquad AcA : RaC' = 1{\cdot}7 \cdot 10^5$$
$$RaD : AeB = 2{\cdot}3 \cdot 10^5 \qquad RaE : AcC = 3{\cdot}2 \cdot 10^3$$
$$RaJ : AcC' = 2{\cdot}4 \cdot 10^9 \qquad Ra\Omega : RaD = \infty$$

Es ist interessant zu bemerken, dass die Elemente der Radiumfamilie bedeutend grössere T-Werte haben, als ihre Protonenisomere aus der Actiniumfamilie, mit Ausnahme der Elemente *AcA* und *RaC'*, wo das Element der Actiniumreihe beständiger als sein Protonenisomer aus der Radiumreihe ist. Aber nach unserer Hypothese kommt gerade in den Atomen *RaC* die neue Kernverpackung zutage, indem das nichtbeständige neue Element *RaC'* gebildet wird. Was das *AcA* betrifft, so sehen wir in dem Zerfall dieses Elements das Resultat einer alten längst vergangenen Kernverpackung.

II. Bei dem radioaktiven Zerfalle verschiedener Elemente werden α- und β-Partikeln mit verschiedener Geschwindigkeit ausgesandt. Aber es ist auch ein solcher Grenzfall der Kernverpackung möglich, wo die α- oder β-Teilchen aus dem zerfallenden Atom nicht herausfliegen können. In einem solchen Falle würde ein nichtradioaktives Element gebildet werden. Die Verpackungsenergie würde dann in demselben Atom zurückbleiben, wobei das Atom eine ganz neue Kernkonfiguration bekommt. Es kann auch die Verpackungsenergie als eine starke durchdringende Strahlung ausgesendet werden.

Bei einer solchen Verpackung müsste das gebildete α-Teilchen im Kern zurückbleiben. Was die β-Partikeln anbetrifft, so ist der Zusammenhang der β-Teilchen mit den α-Teilchen durch die allbekannten

Untersuchungen von Frau L. Meitner aufgeklärt. Die Bildung eines neutralen Heliumatoms aus vier neutralen Wasserstoffatomen wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt: $4H^+ + 4\beta^- = He^{++} + 2\beta^-$.

Die früher von uns benutzte Gleichung der Verpackungsreaktion hat nur schematischen Charakter; sie unterscheidet sich von der vollen Gleichung dadurch, dass je zwei Elektronen zu beiden Seiten der Gleichung addiert sind.

Die so vervollständigte Gleichung zeigt, dass zwei Elektronen, die in der Bildung des α-Teilchens keinen unmittelbaren Anteil nehmen, sich trotzdem so verhalten, als ob sie im engen Zusammenhange mit den anderen Kernbestandteilen wären, die in die Reaktion eintreten. L. Meitner hat auf diese Bindung der α- und β-Teilchen hingewiesen[1].

Es ist klar, dass die Verpackungsreaktion die Anordnung der zwei Elektronen sehr stark beeinflussen muss. Bei dem radioaktiven Zerfalle werden diese Elektronen völlig aus dem Atome hinausgeworfen. Bildet sich aber ein nichtradioaktives Atom, so bleiben die β-Teilchen entweder mit dem neugebildeten α-Teilchen im Kern, oder sie werden auf Kosten der Verpackungsenergie aus dem Kerne ausgesandt und dabei aber in der äusseren Elektronenschale zurückgehalten. In dem letzten Falle wird die positive Kernladung und die negative Ladung der äusseren Elektronenschale durch die Verpackungsreaktion auf eine oder zwei Einheiten vergrössert, je nachdem ein oder zwei Elektronen aus dem Kerne herausfliegen. Am wahrscheinlichsten treten die beiden Elektronen in den meisten Fällen aus dem Kerne in die äussere Elektronenschale über. Also führt die Kernverpackung der nichtradioaktiven Elemente zur Bildung der Isobaren, deren Ordnungszahlen sich um zwei Einheiten unterscheiden sollen.

In der Tat hat Aston[2] in seinen klassischen Untersuchungen gefunden, dass die Ordnungszahlen der Isobare sich um zwei Einheiten unterscheiden. Aus acht bekannten Isobarenpaaren fügen sich dieser Regel sieben. Hier führen wir Namen, Atomgewichte und Ordnungszahlen der Isobaren:

N: *Ca* 20	*Ge* 32	*Se* 34	*Kr* 36	*Kr* 36	*Jr* 38
N: *Ar* 18	*Zn* 30	*Ge* 32	*Se* 34	*Se* 34	*Kr* 36
Atomgewicht: 40	70	74	78, 80, 82		86

Nur die Ordnungszahlen der Isobaren *Xe* und *Sn* (Atomgewicht 124) unterscheiden sich um vier Einheiten: 54 für *Xe* und 50 für *Sn*.

---

[1] Zeitschr. f. Physik **4**, 146 (1921).

[2] Handb. d. Physik **22**, S. 534; Aston, Isotopes.

Vom Standpunkte unserer Hypothese ist der letzte Fall ganz möglich: Er entspricht der verdoppelten Kernverpackung:

$$4H^+ + 4\beta^- + 4H^+ + 4\beta^- = 2He^{++} + 4\beta^-.$$

Nach unserer Erklärung wird das Isobar mit der niedrigeren Ordnungszahl der Verpackung unterworfen und dafür soll es vier Protonen und vier Elektronen in seinem Kern enthalten. Darum macht unsere Hypothese sehr wahrscheinlich, dass das Isobar der niedrigeren Ordnungszahl ein Isotop hätte, dessen Atomgewicht um vier Einheiten kleiner ist.

Im folgenden wollen wir diese Folgerung aus unserer Hypothese für alle bekannten Fälle kontrollieren.

Hier führen wir den Namen und das Atomgewicht des Isobars niedrigerer Ordnungszahl und das Atomgewicht seines bekannten Isotopes an:

1. *Ar* 40 und 36, 2. *Zn* 70 und 64, 3. *Ge* 74 und 70, 4. *Se* 78 und 74, 5. *Se* 80 und 76, 6. *Se* 82 und 78, 7. *Kr* 86 und 82.

Die verdoppelte Verpackung des Zinns fordert nach unserer Hypothese, dass Zinn (Atomgewicht 124) zwei Isotopen habe, deren Atomgewichte um acht und vier Einheiten kleiner sind. Zinnisotope mit Atomgewicht 120 und 116 sind wirklich bekannt.

Die Frage von der Massenänderung und von der Energieaussendung bei nichtradioaktiver Kernverpackung berühren wir hier einstweilen nicht.

III. Nach unserer Hypothese wird der radioaktive Zerfall durch Kernverpackung bedingt; bei der Kernverpackung aber wird ein α-Teilchen gebildet und werden zwei Kernelektronen in die höheren Energieniveauxs übergeführt. Also ist es zu erwarten, dass jede radioaktive Reihe mit einer α-Umwandlung und zwei β-Umwandlungen beginnt. Dies ist wirklich der Fall für beide bekannten radioaktiven Reihen (*U* und *Th*).

Zusammenfassung.

Die „Verpackungshypothese“ kann die Isotopie der höheren Ordnung erklären. Zwei Elemente des gleichen Atomgewichts und gleicher Ordnungszahl werden ganz verschiedenen Energieninhalt und verschiedene Konstruktur aufweisen, wenn im Kerne eines Elements vier Protonen und zwei Elektronen und im Kerne des anderen ein fertiges α-Teilchen, Produkt der Verpackung von $4H^+$ und $2\beta^-$, sich befinden. Sind solche Elemente radioaktiv, so sollen ihre radioaktiven Eigenschaften verschieden sein. Für fünf Paare von Isotopen der höheren Ordnung

schwankt, wirklich, das Verhältnis der Halbierungszeiten von 10^3 bis 10^9. Bei der Kernverpackung kann die Masse um 0·032 sich vermindern ($H = 1{\cdot}008$). Den verschiedenen Grad der Kernverpackung können auch Nichtisotope aufweisen. Die Existenz der Elemente mit dem verschiedenen Grade der Kernverpackung kann man die Protonenisomerie und solche Elemente Protonenisomere nennen.

Bei der nichtradioaktiven Kernverpackung kann das α-Teilchen im Kerne bleiben, und zwei Elektronen werden in die äussere Elektronschale übergehen. Auf diese Weise bildet sich ein Isobar mit der um zwei Einheiten niedrigeren Ordnungszahl. Dieses Resultat entpricht der Regel von Aston, die experimentell für alle Isobare, mit Ausnahme von Paar $Sn—Xe$, erfüllt ist.

Die Ordnungszahlen des Sn und Xe unterscheiden sich um vier Einheiten, was sich durch die doppelte Verpackung erklärt.

Nach der Hypothese soll ein Isobar der niedrigeren Ordnungszahl ein Isotop haben, deren Atomgewicht um vier Einheiten kleiner ist. Diese Regel ist für alle Isotope mit Ausnahme des Paares $Sn—Xe$ erfüllt. Das Zinn aber soll zwei Isotope mit Atomgewichten 120 und 116 haben, was experimentell auch bestätigt ist.

Die Energie des radioaktiven Zerfalles ist auch das Resultat der Kernverpackung; darum soll jede radioaktive Reihe mit einer α-Umwandlung und zwei β-Umwandlungen beginnen, was wirklich der Fall ist.

Kiew, Polytechnisches Institut, Ukrainska Akademia der Wissenschaften,
1926—27.

Die einachsige Aufrichtung von festen weichen Kristallmassen und von kristallinen Flüssigkeiten.

Von

D. Vorländer und Werner Selke.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.)

(Eingegangen am 21. 9. 27.)

Unter den Eigenschaften kristalliner Flüssigkeiten ist die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung, zur Anordnung parallel der optischen Achse und senkrecht zur Unterlage (oder senkrecht zur Oberfläche der Schmelze) besonders auffallend; sie lässt sich bei Hunderten von kr.-fl. Substanzen[1]) nachweisen. Durch seitliche Verwachsung in Richtung senkrecht zur optischen Achse verschwinden einzelne Kristallindividuen vollständig unter Bildung umfangreicher, einheitlicher flüssiger Kristallplatten, die den senkrecht zur optischen Achse geschnittenen festen Platten grosser optisch einachsiger Kristalle gleichen. Man kann konoskopisch und durch Bestimmung der Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse feststellen, dass es sich hierbei nicht um besondere, etwa „pseudoisotrope" Zustände handelt, sondern um echte optisch einachsige oder nahezu einachsige flüssige Schichten, die optisch leer sein können, und deren optisch positiver bzw. negativer Charakter der Doppelbrechung ohne Ausnahme dem für kr.-fl. Schmelzen abgeleiteten Gesetze folgt.

Man findet kr.-fl. Phasen, die sich dadurch voneinander unterscheiden, dass die einen freiwillig schon bei ihrer Bildung oder unter geringer mechanischer Beeinflussung, die anderen aber unter keinen Umständen einachsig aufgerichtet werden[2]). Die Zähigkeit der be-

[1]) Kr.-fl. ist die Abkürzung für kristallin-flüssig. Kr.-fl. Substanzen sind solche, welche beim Schmelzen oder Erstarren in den kr.-fl. Zustand übergehen.

[2]) Vgl. die Zusammenstellung in der Zeitschr. f. Kristallographie **60**, 358 (1924); Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

treffenden kr. Flüssigkeiten ist bei diesen Gegensätzen nicht entscheidend, denn es existieren unter den sehr dünnflüssigen und auch unter den äusserst zähen Formen der kristallinen Harze, Lacke oder Gläser sowohl solche, die sich aufrichten, als auch solche, die sich nicht, oder kaum aufrichten lassen. Auch das Material der Unterlage, ob Quarz, Glimmer, Glas, Platin, Quecksilber oder Wasser, scheint ziemlich unwesentlich zu sein. Dagegen verhält sich oft die Oberfläche der Schmelze selbst anders als eine Glasfläche. Die Gestaltung der kr. Flüssigkeiten als Schlieren, Stäbchen, Pocken, Nebel oder ohne bestimmte Makro-Struktur ist zweifellos von Einfluss auf die Aufrichtung, und mehr noch als diese verschiedenen Formen wirken äussere Umstände bei der Bildung der einachsigen Schichten mit: Temperaturgefälle, Überkühlung, Kristallisationsgeschwindigkeit, Reinheit der Unterlage und der kr.-fl. Präparate. Hervorzuheben ist, dass diejenigen Substanzen, welche die Erscheinung der einachsigen Aufrichtung im kr.-fl. Zustand am vollkommensten zeigen, die α-Alphylzimtester[1]), in dieser kr.-fl. Phase strukturlos, optisch leer, bei Beginn der Aufrichtung von mittlerer Zähigkeit etwa wie Honig erscheinen, dass sie in ihrer molekularstäbchenförmigen Symmetrie durch den nicht allzu ausgedehnten aliphatischen α-Substituenten etwas gestört und dadurch leicht zu überkühlen sind.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Erscheinung der einachsigen Aufrichtung kr. Flüssigkeiten jenen zahlreichen, bei festen Kristallen seit langem bekannten Einflüssen der Unterlage auf die Orientierung des Kristallwachstums zuzählt, Einflüsse, deren Kenntnis in neuerer Zeit durch die Arbeiten von R. Nacken[2]), F. Becke[3]), G. Kalb[4]) und zuletzt durch Versuche von R. Gross[5]) und Herm. Möller[6]) gefördert worden ist; die theoretischen Ergebnisse der letzteren lassen sich ohne weiteres auf kr.-fl. Schmelzen übertragen. Über die besondere Orientierung von festen weichen Kristallmassen haben bereits vor einigen Jahrzehnten P. Groth[7]), H. Ambronn[8]),

[1]) Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 2033 (1908).
[2]) Zentralbl. f. Min. **1917**, 191.
[3]) Min. petr. Mitt. **10**, 491 (1889).
[4]) Zentralbl. f. Min. **1920**, 69.
[5]) Zeitschr. f. Physik **19**, 375 (1923).
[6]) Diss., Greifswald 1924.
[7]) Physik. Kristallographie. 2. Aufl., S. 133. Leipzig 1885; Chem. Kristallographie **1906**, III, 524.
[8]) Anleitung zur Benutzung des Pol. Mikroskops bei histologischen Untersuchungen. Leipzig 1892; Ber. d. D. Bot. Ges. **6**, 226 (1888); **7**, 103 (1889).

Camerer[1]) und P. Gaubert[2]), dann H. Rohmann[3]), W. Friedrich[4]) und andere Forscher an Paraffin, Wachs, Fett, Lanolin[3]), Seife, Kirschgummi und ähnlichen Stoffen Beobachtungen gemacht, bei denen Kolloide neben Nichtkolloiden und Gemischen von Stoffen genannt werden.

Wir haben diese Gemische bei den folgenden Versuchen im allgemeinen ausgeschlossen; die Kolloide können in ihrer akzidentellen Orientierung und Doppelbrechung wesentlich anderen Gesetzmässigkeiten folgen, als die Kristalle und auch als die anisotropen Öle[5]). Gestützt auf die Ergebnisse der Untersuchung kr.-fl. Substanzen waren wir bemüht, möglichst einheitliche reine Substanzen zu prüfen, welche im kr. festen Zustande weich und plastisch sind, um wenn möglich Beziehungen zwischen der stäbchenförmigen molekularen Struktur und der Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung im kr. festen weichen Zustande aufzudecken, auch um Ähnlichkeiten oder Verschiedenheiten zwischen den festen weichen Kristallmassen und den kristallinen Flüssigkeiten zu ermitteln.

Die zu unseren Versuchen dienenden Substanzen.

Die weiche oder wachsartige Beschaffenheit kr. fester Substanzen steht mit ihrer molekularen Gestalt in keiner bestimmten Beziehung: Man findet weiche oder plastische feste Kristalle sowohl unter den stäbchenförmigen als auch unter den stern- oder blättchenförmigen Molekülen (Dianisal-diphenylin, Zimtalamino-sym.-triphenylbenzol u. a.). Soweit unsere Beobachtungen reichen — leider pflegt der Chemiker bei der Beschreibung seiner Präparate keine Versuche in dieser Richtung anzustellen, so dass das Beobachtungsmaterial nicht umfangreich ist — scheinen bei organischen Substanzen die Grösse des Moleküls und eine gewisse Dissymmetrie desselben von Bedeutung für die durch „Ritzprobe“ oder „Strichprobe“[6]) qualitativ ermittelte Plasti-

[1]) Ann. d. Physik **54**, 84 (1895).

[2]) Compt. rend. **151**, 530 (1910); **173**, 1089 (1921); Bull. Soc. franc. mineral. **33**, 326 (1910).

[3]) Physik. Zeitschr. **20**, 286 (1919). Das Lanolin ist kr.-fl.

[4]) Physik. Zeitschr. **14**, 317 (1913).

[5]) Vorländer und R. Walter, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 26 (1925); anisotrope Öle nennen wir die durch äusseren Zwang doppelbrechend gewordenen amorphen Öle.

[6]) Man verstreicht einige Körnchen der Substanz unter Druck mit dem Spatel auf einem Objektträger und untersucht die gebildeten Streifen mikroskopisch. Oder man ritzt eine auf Glas kr. erstarrte Masse mit der Nadel.

zität der Kristalle zu sein. Bei den uns begegnenden stern-, kreuz- und blättchenförmigen Molekülen konnten wir eine einachsige Aufrichtung, die an sich durch packetartige Übereinanderlagerung von Blättchen denkbar wäre, nicht feststellen. Wir mussten daher auf stäbchenförmig molekulare Substanzen zurückgreifen, bei denen eine einachsige Aufrichtung an optisch inaktiven, festen Kristallschichten, ähnlich wie bei den kristallinen Flüssigkeiten, zu erwarten stand.

1. Kohlenwasserstoffe. Dank dem Entgegenkommen des inzwischen in Heidelberg verstorbenen Prof. F. Krafft standen uns mehrere reine kristalline Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe zur Verfügung. Aus Mischungen der kristallinen weichen Paraffine mit wenig Paraffinum liquidum lassen sich schlierenförmige, doppelbrechende Schmelzen herstellen, welche den einheitlichen kr.-fl. Schlieren sehr ähnlich sind. Gleichwohl gehören die weichen Kristalle der Paraffine ihrem gesamten Habitus nach zu den festen Kristallen, und die Möglichkeit, dass die wahren festen Formen erst bei tieferer Temperatur aus den weichen Kristallen von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren oder Fetten entstehen, wurde durch Versuche am Kühlpolarisationsmikroskop[1]) bei Temperaturen bis — 190°, dann auch bei — 253° in flüssigem Wasserstoff[2]) ausgeschlossen.

Von linearen aromatischen Kohlenwasserstoffen sandten uns die Herren Prof. Gerngros das Quinquiphenyl und Prof. Pummerer das Hexiphenyl, sehr wertvolle reine Präparate. Wir möchten nicht unterlassen, an dieser Stelle unseren allerbesten Dank für die Sendung auszusprechen! Obgleich diese beiden Kohlenwasserstoffe beim Aufschmelzen kristalline aufgerichtete Flüssigkeiten geben[3]), so waren doch die festen Kristalle bei Zimmertemperatur wenig plastisch und zur Untersuchung in der Hitze infolge ihres hohen Schmelzpunktes und wegen ihrer Sublimationsfähigkeit nicht geeignet; freiwillig wurden die festen Kristallmassen bei ihrer Bildung nicht einachsig aufgerichtet.

2. Carbonsäuren der aliphatischen Reihe — aromatische Säuren erwiesen sich alsbald als ziemlich untauglich — wurden von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) und E. Merck (Darmstadt) bezogen. Trotz ihrer linearen Molekulargestalt und trotz ihres sauren Wasserstoffs, der zu dipolarer Äusserung anregen könnte, sind die Carbonsäuren nicht die besten Beispiele für die Erscheinung der einachsigen Aufrichtung

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 1802 (1925).
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2088 (1926).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 471 (1927).

im kr. festen Zustande. Die längerkettigen norm. Dicarbonsäuren versagten gänzlich; unter ihnen befinden sich einige, welche negativ zweiachsig kristallisieren. Für den Fall, dass ein zweiachsiger optisch negativer fester Kristall durch Streckung und einachsige Aufrichtung eine optisch negative einachsige Schicht — wie die kr.-fl. pleochroitischen Substanzen — liefern oder gar von positiver zu negativer Doppelbrechung umschlagen könnte, fehlt eine geeignete weiche Substanz. Glykolsäure erstarrt optisch zweiachsig, negativ sphärolithisch, die Kristalle sind aber hart und spröde; Diphenylmethan und Bernsteinsäure erscheinen gleichfalls zweiachsig negativ; der Kohlenwasserstoff ist ziemlich hart und wenig spröde. Eine leichter zugängliche optisch aktive Dicarbonsäure ist die rechtsdrehende β-Methyladipinsäure, die wir aus Citronellal darstellten[1]) und als solche wie als Thallosalz prüfen konnten. Jedoch hatten diese Versuche — ebenso auch mit optisch aktiver Mandelsäure — keinen Erfolg. Die beiden aktiven Säuren erstarrten kr. fest, doppelbrechend ohne Aufrichtung. In einigen Fällen bleiben die amorphen Schmelzen beim Erkalten dauernd lackartig überkühlt und amorph[2]). Viel geeigneter als die gesättigten Säuren sind die ungesättigten, besonders Elaidinsäure und Erucasäure, welche beide käuflich zugänglich waren.

3. Bei der Herstellung von Carbonsäureestern zeigte sich, dass mehrere einfache Abkömmlinge der höheren Fettsäuren noch nicht in der Literatur beschrieben standen.

Stearinsäureäthyl- und *n*-propylester wurden nach Holzmann[3]) durch Esterifizierung der Säure mit 3%iger alkoholischer Salzsäure, die meisten der übrigen Ester aus den betreffenden Säurechloriden und Alkoholen mit oder ohne Zusatz von Pyridin bereitet. Man gewinnt z. B. aus 10 g Stearinsäure und 80 bis 100 g Thionylchlorid (bzw. 10 g Phosphorpentachlorid) durch Erwärmen unter Rückfluss (bis zur Beendigung der *HCl*-Entwicklung und bis zur Lösung der Säure) und durch Abdestillieren und Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids (bzw. Phosphoroxychlorids) im Vakuum das Stearinsäurechlorid[4]). Dieses wird ohne vorhergehende Vakuumdestillation — hierbei zersetzt sich ein grosser Teil — entweder direkt mit überschüssigem Alkohol im Wasserbade erwärmt oder in eine kalte Lösung des Alkohols (bzw. Phenols) in wenig reinem Pyridin eingetragen, die Mischung 1 bis 2 Stunden stehen gelassen und dann nötigenfalls erwärmt. Zuweilen kristallisieren die gesuchten Ester unmittelbar aus der Reaktionsmischung beim Abkühlen aus, zuweilen müssen die Ester durch Wasser und verdünnte Salzsäure abgeschieden werden. Nach dem Waschen mit Wasser, kalter verdünnter Sodalösung und wieder Wasser ist beim Umkristallisieren zu berücksichtigen, dass die

[1]) Tiemann und R. Schmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 908 (1896).
[2]) Vgl. Vorländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 246 (1923).
[3]) Arch. d. Pharm. **236**, 440.
[4]) Krafft und Bürger, Ber. d. D. Chem. Ges. **17**, 1378 (1884).

Alkoholradikale sich in umkehrbarer Reaktion gegenseitig verdrängen: Methylstearinat z. B. geht beim Kochen mit Äthylalkohol in Gemische von Äthyl- und Methylester über.

4. Von Ketonen mit längerer *C*-Kette stellten wir Lauron (23 *C*-), Myriston (27 *C*-), Palmiton (31 *C*-) und Stearon (35 *C*-) dar[1]). Das wegen seiner Lichtwirkung beim Zerreiben der Kristalle bekannte norm. Pentadecyl-*p*-tolylketon[2]) erwies sich bei der Strichprobe immerhin noch als weich und geschmeidig, liess sich aber nicht aufrichten.

5. Von festen höhermolekularen Alkoholen standen uns nur Cetylalkohol und Myricylalkohol zur Verfügung, neben einigen Verbindungen, wie *o*-Cyclohexylcyclohexanol, *o*- und *m*-Methylcyclohexanol, welche nach dem Schmelzen glasartig amorph bei tiefer Temperatur erstarrten. Alkohole von der Art des Cyclohexanols oder Benzhydrols geben keine einachsigen Schichten. Der gefrorene Äthylalkohol liess sich in Boekes Kühlapparat wenigstens auf freiwillige Aufrichtung konoskopisch prüfen; wir haben aber keinen Erfolg gehabt.

6. Diesen einfacheren Verbindungen schliesst sich an die Schar der kr.-fl. stickstoffhaltigen und stickstofffreien aromatischen Ester, welche wir in der Erwartung geprüft haben, dass Substanzen, welche infolge ihrer linearen molekularen Gestalt kr.-fl. werden, auch im festen Zustande einachsig aufgerichtet werden könnten. Die Mehrzahl sämtlicher in der Abhandlung[3]) „Über die Natur der Kohlenstoffketten in kr.-fl. Substanzen“ genannten Ester des Anisol- und Phenetolazophenols haben wir ausser vielen anderen herangezogen, da sie fast alle zu festen weichen Kristallmassen erstarren.

Die Prüfung der Substanzen auf einachsige Aufrichtung.

Unser Verfahren besteht im wesentlichen darin, die Substanz zunächst auf einer Glasplatte ohne Deckglas aufzuschmelzen und in möglichst dünner Schicht langsam wieder erstarren zu lassen. Die Schicht wird dann zwischen + Nikols im parallel polarisierten Licht besehen und im konvergent-polarisierten Licht unter Zuhilfenahme von Gipsrot I daraufhin geprüft, ob eine einachsige oder nahezu einachsige Interferenzfigur an grösseren horizontalen Teilen der Schicht sichtbar wird.

[1]) Krafft, Ber. d. D. Chem. Ges. **15**, 1711 (1882).

[2]) Krafft, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 2266 (1888).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 449 (1927). Auf S. 459 dieser Abhandlung müssen die Kurvenbilder vertauscht werden: das jetzt rechtsstehende Bild gehört zum Phenetolester, und umgekehrt das linksstehende zum Anisolester. Auf S. 464, Anm. 2, muss statt „Engelhart“ stehen Engelberg.

Eine vollkommen aufgerichtete Schicht sieht im parallel polarisierten Licht einheitlich schwarz aus und gibt konoskopisch ein scharfes Achsenkreuz, das bei Drehung des Präparats unverändert bleibt. Bei grösserer oder geringerer Verzerrung der einachsigen Masse wird diese heller und dunkler, bzw. das Kreuz öffnet sich mehr oder weniger bei der Drehung des Objekts. Bei unvollkommener Aufrichtung erscheint die Schicht nicht tief schwarz, sondern etwas aufgehellt oder grau und ist mit festen Kriställchen oder Kristallwachstumsformen vermischt.

Wir möchten betonen, dass die Substanz hierbei nicht aus einer stofflichen Mischung bestehen muss oder aus mehreren polymorphen Formen, sondern stofflich einheitlich ist oder wenigstens sein kann. Ferner ist zu bemerken, dass eine Verwechslung des von der erstarrten Schmelze erzeugten Achsenbildes etwa mit einem von den Glaslinsen des Objektivs am Mikroskop herkommenden Spannungsbilde ausgeschlossen war.

Die gleiche Probe des Schmelzens und Erstarrens muss man sodann wiederholen, indem man über die auf dem Objektträger ausgebreitete amorphe Schmelze ein Deckglas legt und die warme Schmelze, nachdem das Deckglas aufgepresst ist, erkalten und kristallisieren lässt, so dass die zu prüfende, möglichst dünne Kristallschicht zwischen Objektträger und Deckglas heranwächst. Beide Versuche geben im günstigen Falle eine freiwillig aufgerichtete Kristallschicht, deren Bildung anzeigt, dass die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung bei dem Präparat ziemlich gross ist. Hat sich bei dem Versuch ohne Deckglas kein Achsenbild gezeigt, so kann dies mit Deckglas noch auftreten. Die richtende Kraft der Oberfläche von Schmelze gegen Luft vermag stärker zu sein als die von Schmelze gegen Glas, aber durch das Deckglas kommen Präparate zustande, die leichter zu handhaben sind.

Haben beide Versuche keinen oder nur einen zweifelhaften Erfolg, so muss man die unter Deckglas gebildete Kristallschicht mechanisch bearbeiten durch Verschieben oder Aufdrücken des Deckglases, an dessen Stelle man nicht eines der gewöhnlichen zerbrechlichen Gläschen, sondern ein Stück eines Objektträgers aufsetzt. Am besten gelingt die Zwangsaufrichtung, wenn man das Deckglas während des Kristallisierens der Schmelze und noch einige Zeit nachher mit dem Finger fest aufdrückt und es dabei etwas hin- und herschiebt oder dreht. Die so erhaltene Schichtdicke war durchschnittlich kleiner als 0·01 mm.

Man erkennt bei eingetretener Zwangsaufrichtung neben stark doppelbrechenden Teilchen andere grössere oder kleinere Stellen, die strukturlos und zwischen + Nikols ziemlich dunkel aussehen; diese letzteren sind die aufgerichteten Stellen. Das erzwungene Achsenkreuz ist fast immer verzerrt, so dass man es auch als zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel bezeichnen kann. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei kr. Flüssigkeiten kommt die erzwungene Aufrichtung bei festen Kristallen der freiwilligen Anordnung an Vollkommenheit fast nie gleich. Übereinstimmung besteht auch darin,

dass die einachsige Aufrichtung um so leichter gelingt, je dünner die Kristallschicht ist. Bei dicken Schichten findet keine Aufrichtung in der beschriebenen Form statt. Kapillare Kräfte, Kohäsion und Adhäsion sind zweifellos bei der Aufrichtung tätig; ausserdem kann durch den Druck und nachfolgende Entlastung, bei der sich die beiden Glasplatten etwas voneinander entfernen, ein Zug auf die weichen Kristallteile in Richtung senkrecht zu den Plattenebenen, also parallel der Achse, entstehen. Stäbchenförmige Moleküle können durch das Schieben parallelisiert, dann um so leichter verwachsen zu einer einheitlichen Masse und aufgerichtet werden. Durch die mechanische Beeinflussung in der Nähe des Erstarrungspunktes werden Kristallkeime in grösserer Zahl und Ordnung bereit gestellt, und durch den Druck kommen die Kristalle in innigere Berührung miteinander und mit der Glasoberfläche. Auch Volumänderung und Temperatur beim Kristallisieren werden mitwirken. Schliesslich ist die Temperatur des Versuchsraumes zu erwähnen: wir haben die meisten Versuche bei Winterkälte gemacht; oft bei geöffnetem Fenster unter 0°.

Für die Beschreibung der Erscheinungen ist die Unterscheidung von freiwilliger und erzwungener Aufrichtung unumgänglich. In Wirklichkeit wird wohl ein grundsätzlicher Gegensatz nicht bestehen, sondern nur ein Unterschied der Intensität der Aufrichtung. Hierfür spricht, dass einzelne Substanzen (Ketone) stellenweise freiwillig, dann aber an anderen Stellen derselben Schicht nur erzwungen einachsig werden. Wir betrachten die Fähigkeit zur freiwilligen Ordnung als die stärkere und die zur Zwangsaufrichtung als die schwächere.

Die festen Kristalle derjenigen Substanzen, die sich leicht einachsig aufrichten lassen, sind bei ungestörter Entwicklung in dickeren Schichten oder aus Lösungen keineswegs optisch einachsig, sondern optisch zweiachsig, soweit wir sie haben erkennen können: Elaidinsäure (zweiachsig positiv), Heneicosan, Stearopten und *n*-Propylstearinat (zweiachsig positiv); Myriston gibt in dickerer Schicht eine zweiachsige positive Interferenzfigur, die in dünnerer Schicht sich mehr und mehr der einachsigen nähert. Rhombische Formen kommen vielleicht in der Mehrzahl vor.

Bei einigen Präparaten, bei denen eine einachsige Aufrichtung auch in dünnster kr.-fester Schicht unter keinen Umständen erfolgt, beobachteten wir verschiedene Arten von zweiachsiger Aufrichtung, die Orientierung der ersten Mittellinie senkrecht zur Unterlage entsprechend einem Kristallschnitt senkrecht zur ersten Mittellinie, oder seltener die Orientierung senkrecht zu einer Achse; dabei erstreckt sich die Aufrichtung nur auf wenige isolierte Kristallindividuen, und eine seitliche Verwachsung zur grösseren einheitlichen Masse wie bei der einachsigen Aufrichtung fehlt.

Bei den festen weichen Kristallmassen sind die zweiachsigen Formen offenbar die primären, und diese werden sekundär — vielleicht

begünstigt durch kleinen Achsenwinkel, positiven Charakter der Doppelbrechung und durch kapillaren Zug in Richtung parallel der ersten Mittellinie — einachsig, bzw. annähernd einachsig.

Hier erkennt man, dass die Analogie der festen Kristalle mit den kristallinen Flüssigkeiten nicht vorhanden ist. Man kann zwar das Achsenkreuz kristalliner Flüssigkeiten durch Druck verzerren, so dass das Kreuz sich öffnet bei Drehung des Objektes, aber niemals wird in dickeren Schichten oder in einer der Unterlage parallel orientierten flüssigen Schicht eine Ordnung der flüssigen Kristalle in ausgesprochen zweiachsiger Richtung sichtbar. Verfolgt man die einachsige Interferenzfigur bei dünnflüssigen Kristallschichten mit zunehmender Schichtdicke, so bewahrt die mehr und mehr verwaschen aussehende Figur ihren einachsigen Charakter, bis zuletzt kaum noch ein Schimmer sichtbar ist. Beim Fliessen entstehen die eingehend studierten flüssigen Doppelplatten und andere, aber vorwiegend einachsige Formen[1]).

Bestimmung der Brechungsindizes von einachsig aufgerichteten festen weichen Kristallmassen senkrecht zur optischen Achse.

Die optisch einachsige Orientierung fester weicher Kristallmassen hatten für die Paraffine schon Camerer und für einige andere Substanzen (Bienenwachs, Ammoniumoleat, Ozokerit, Paraffin, Lecithin) Gaubert benutzt, um die Brechungsexponenten mit Hilfe des Prinzips der Totalreflexion zu bestimmen. Da unsere sich freiwillig aufrichtenden Substanzen die einachsige Gestalt gut annehmen, wenn sie in dünner Schicht zwischen zwei planparallelen Glasplatten erstarren, so konnten wir mit Vorteil das eigentlich für die Bestimmung der Brechungsindizes von amorphen Flüssigkeiten konstruierte heizbare Refraktometer von Abbe verwenden.

Je nach dem Schmelzpunkt der Substanz wurde warmes Wasser durch den Heiz-, mantel geleitet, um die Prismen auf eine Temperatur zu bringen, die etwas oberhalb des Schmelzpunktes lag. Dann trägt man die zuvor geschmolzene Substanz auf die zwei Prismenflächen auf, so dass diese mit Schmelze möglichst ohne Luftblasen bedeckt sind und legt die beiden Prismenflächen fest aufeinander. Nun lässt man das warme Wasser im Heizmantel langsam abkühlen, bis die Substanz im Refraktometer erstarrt und misst dabei die Temperaturen (t) und die zugehörigen Brechungsindizes (n) für Natrium-Licht wobei man auch durch den Heizmantel Wasser von einer Temperatur leiten kann, die einige Grade unterhalb des Schmelzpunkts der Substanz liegt. Beim Erstarren der Schmelze verschwindet die der amorphen Schmelze entsprechende Grenzlinie (n_i), und zwei neue mehr oder weniger gut sichtbare Linien treten auf, die den Brechungsindizes n_{ao} und n_o der einachsig aufgerichteten festen Kristallmasse senkrecht zur optischen Achse entsprechen.

[1]) Vorländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 169 (1907); Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 2048 (1908); Vorländer und Hauswaldt, Nova acta Leopoldina, Halle **90**, 107 (1909).

Bisweilen erwies sich praktisch, vor dem Zusammenklappen der Prismen die Substanz teilweise erstarren zu lassen und dann durch das Schliessen der Prismenflächen zusammenzupressen, um die Doppelbrechung zu bestimmen. Die dem *o*-Strahl entsprechende Grenzlinie liess sich dadurch etwas besser sichtbar machen, dass man mit Hilfe eines auf das Okular des Refraktometers gesetzten, drehbaren Nikols den *ao*-Strahl, der eine teilweise Verdeckung bewirkte, eliminierte. Die beiden Grenzlinien der festen Kristallmasse waren zwar nie so scharf wie diejenige der amorphen Schmelze, aber doch recht gut messbar. Meist erfolgte bei tiefer sinkenden Temperaturen eine Abnahme der Deutlichkeit und der Schärfe der Grenzen, da die Einachsigkeit vergeht.

Um die infolge der Verschwommenheit der Grenzen weniger sicheren Zahlen von den genaueren Werten zu unterscheiden, haben wir sie bei den folgenden Angaben in Klammern gesetzt. Sämtliche Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Ablesungen.

Einzelne Ergebnisse der Versuche und Messungen.

1. Normale Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe. Alle untersuchten Präparate, Tetradecan[1]), $C_{14}H_{30}$, Smp. + 5°, Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, Smp. 23°, Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, Smp. 32°, Eicosan, $C_{20}H_{42}$, Smp. 37°, Heneicosan, $C_{21}H_{44}$, Smp. 40°, Docosan, $C_{22}H_{46}$, Smp. 44°, Dotriacontan[2]), $C_{32}H_{66}$, Smp. 70°, Tritriacontan, $C_{33}H_{68}$, Smp. 72°, verhielten sich ähnlich; alle zeigen sie, in dünner Schicht zwischen Glasplatten geschmolzen und wieder erstarrt, unter + Nikol das typische Aufrichtungsbild: Schwarze Grundmasse mit mehr oder weniger zahlreichen, kleineren oder grösseren, gerade auslöschenden Stäbchen und gekrümmten Blättchen; im konvergenten Licht ein mehr oder weniger verzerrtes, optisch einachsiges, positives Achsenkreuz. Die Aufrichtung ist nicht ganz so vollkommen wie bei den Stearinsäureestern. Die Zahl und Grösse der doppelbrechenden Stäbchen in der schwarzen Masse (bei + Nikol) ist bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen verschieden, und zwar je grösser die Zahl, um so kleiner die Gestalt der Kriställchen. Ferner ist die dunkle Grundmasse mehr oder weniger schwarz, wodurch wieder die geringere oder grössere Verzerrung und Intensität des Achsenkreuzes im konvergenten Licht bedingt wird. Diese Unterschiede sind vielleicht weniger der molekularen Konstitution zuzuschreiben als den äusseren Bedingungen der Kristallisation; denn auch ein und dasselbe Präparat zeigte sie bisweilen bei verschiedenen Versuchen. Auffallend bleibt jedoch, dass Do- und Tritriacontan, die höchsten der untersuchten Homologen, viel mehr dazu neigen ausserordentlich kleine und zahlreiche doppelbrechende Stäbchen zu geben als die niederen Homologen, so dass die dunkle Grundmasse bei schwacher Vergrösserung zwischen den einzelnen Kristallen fast gar nicht, und

[1]) Diheptyl aus Heptyljodid.

[2]) Dicetyl aus Cetyljodid; ein aus Paraffin isoliertes Dotriacontan war uneinheitlich.

das Achsenkreuz im konvergenten Licht nur sehr schwach zu sehen waren. Einige Kohlenwasserstoffe zeigen bei der Abkühlung bis auf etwa — 120° Andeutungen dimorpher Änderungen (Docosan, Nonadecan), doch bleibt die Einachsigkeit bei tiefen Temperaturen bestehen.

Das Paraffin des Handels erhält seinen wesentlichen Charakter durch die Eigentümlichkeiten der einachsigen Aufrichtung, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Oberfläche einzelner Kristallstäbchen ihrerseits imstande ist, andere Kristallstäbchen zur Aufrichtung und Verwachsung nach allen möglichen Richtungen anzuregen. Eine Paraffinmasse kann demnach kristallographisch definiert werden als ein Gemisch von optisch positiven zweiachsigen (vermutlich rhombischen) und einachsig aufgerichteten, verzerrten und miteinander verwachsenen, weichen festen Kristallen.

Brechungsindizes: Diheptyl (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
49·5	1·4300	—	—
47	1·4310	—	—
28	1·4338	1·4645	1·5105
23	—	1·4690	1·5170
22	—	1·4701	1·5170

Brechungsindizes: Heptadecan (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
36·5	1·4357	—	—
15	—	1·4775	1·5223
14·5	—	1·4775	1·5228

Brechungsindizes: Nonadecan (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
38	1·4335	—	—
36	1·4340	—	—
27·5	—	1·4730	1·5210
26·5	—	1·4735	1·5215

Brechungsindizes: Eicosan (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
47·3	1·4312	—	—
46·8	1·4325	—	—
32·8	—	1·4716	1·5195
26·8	—	1·4770	1·5250
17	—	1·4862	1·5348

Cyklohexan erstarrte in Boekes Kühlapparat bei — 100 bis — 120° zu einem von Rissen und Sprüngen durchsetzten optisch isotropen Glas; im Konoskop kein Achsenbild. Amorph glasig erstarrten ferner Cyclohexen, Methylcyclohexen, Dekalin und *o*-Cyclohexylcyclohexan. Tetralin gab dagegen eine stark doppelbrechende Kristallmasse farnartiger Wachstumsformen; keine freiwillige einachsige Aufrichtung. Bicyclohexan gab neben einem amorphen Glas doppelbrechende Lamellen oder auch eine feinkristalline sphärolithische Form; keine einachsige Aufrichtung.

Ceten, $C_{16}H_{32}$ (aus Cetylalkohol) Smp. + 4°, Strahlenbüschel ohne orientierte Auslöschung; grössere Flächen sind dunkel, aufgerichtet und geben ein stark zweiachsig verzerrtes, positives Achsenkreuz.

2. Carbonsäuren. Die normalen gesättigten Fettsäuren lassen sich kaum einachsig aufrichten. Keine der untersuchten Säuren, *n*-Heptylsäure, *n*-Caprylsäure, *n*-Nonylsäure, Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, Smp. 31°, Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, Smp. 43°, Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, Smp. 54°, Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Smp. 62°, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, Smp. 69°, gab im Konoskop eine einachsige Interferenzfigur, und auch durch Zwang war wenig zu erreichen. Allerdings ist zu beachten, dass die Kristalle dieser Säuren zwar weich sind, dass sie gleichwohl bröcklig erscheinen und im Gegensatz zu den Paraffinen bei der Strichprobe vielfach keine zusammenhängende Masse geben. Das mikroskopische Aussehen der höheren Fettsäuren ist fast stets das gleiche: Stark doppelbrechende Kristalle, lebhafte Interferenzfarben, einander parallel liegende Büschel oder breitere Lamellen von nahezu gerader Auslöschung. Bei Drehung des Präparats im Konoskop streicht ein zweiachsiger Barren über das Gesichtsfeld, stellenweise wird eine gut entwickelte zweiachsige Interferenzfigur sichtbar von optisch positivem Charakter. Andeutungen fragwürdiger dimorpher Wandlungen fanden wir bei normaler Heptylsäure (— 12°) und Nonylsäure (— 19°).

Um die Aufrichtung zu erzwingen, haben wir Stearinsäure in dünner Schicht zwischen zwei Glasplatten geschmolzen und während des Erstarrens die eine Platte durch langsame Rotierung unter Druck bewegt. Das so erhaltene dünnschichtige Präparat wurde nun, im Schraubquetschhahn fest zusammengepresst, 1 bis 2 Stunden im Luftbade etwas unterhalb des Schmelzpunktes erwärmt. Ein anderes Präparat haben wir in der Nähe des Schmelzpunktes geknetet oder auch aufgeschmolzen und sehr langsam kristallisieren lassen. Alle diese Versuche ergaben nicht die Erscheinung der einachsigen Aufrichtung.

Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, Smp. 78°. In dünner Schicht zwischen + Nikols zeigte das Präparat bei schwacher Vergrösserung ein Aussehen, das dem typischen Aufrichtungsbild nicht unähnlich war: Zahllose kleinste Kriställchen in einer halbdunklen Grundmasse. Bei stärkerer Vergrösserung war jedoch festzustellen, dass die dunkle Grundmasse gleichfalls aus kleinsten doppelbrechenden Kristallen, verzerrt ausgebildeten Sphärolithen, bestand. Im konvergenten Licht war demzufolge kein einachsiges Kreuz zu beobachten. Unter Zwang dagegen entstand eine dunkle Kristallmasse, die ein verzerrtes, positiv einachsiges Kreuz gab.

Ähnlich wie die untersuchten gesättigten einbasischen Fettsäuren verhielten sich die zweibasischen: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, von denen die Kristalle der Azelainsäure weich, wenig spröde und zu zusammenhängender Masse verstreichbar sind. Sie alle richteten sich nicht auf, zeigten aber in dünner Schicht, zwischen zwei Glasplatten geschmolzen, nach dem Erstarren häufig zweiachsige Interferenzbilder (mehr oder weniger verzerrt). Bei der Bernsteinsäure kam eine sehr deutliche unverzerrt zweiachsige Interferenzfigur optisch negativen Charakters heraus.

Gänzlich verschieden von diesen gesättigten Säuren verhalten sich die beiden höheren ungesättigten Säuren, Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Smp. 50° und Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Smp. 34°. Diese Säuren sind etwas weniger bröcklig als die gesättigten Säuren, Stearinsäure und Palmitinsäure[1]), und sie werden freiwillig einachsig gut aufgerichtet. Elaidinsäure kann als Demonstrationsobjekt dienen, denn sie liefert im parallel polarisierten Licht zwischen + Nikols eine schwarze, fast vollkommen einheitliche, einachsige Masse; nur an den Rändern des Deckglases erscheinen ähnlich wie bei kristallinen Flüssigkeiten zahlreiche doppelbrechende gekrümmte Stäbchen bzw. Schlieren. Einzelne Kristallblättchen der ohne Zwang aus Alkohol kristallisierten Elaidinsäure zeigen eine positiv zweiachsige Interferenzfigur entsprechend einem Schnitt senkrecht zur ersten Mittellinie. Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Smp. 47°, verhält sich ähnlich wie Erucasäure und wird teilweise, weniger schön als Elaidinsäure, aufgerichtet.

Brechungsindizes: Elaidinsäure (ziemlich gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
60	1·4432	—	—
55	1·4448	—	—
50	1·4470	—	—
49	1·4478	—	—
46	1·4490	—	—
40	—	1·5097	1·5833
34—33·5	—	1·5110	1·5862
30·2	—	1·5119	1·5867
28·2	—	1·5120	1·5905
25·5	—	1·5130	1·5928

Brechungsindizes: Erucasäure (Grenzen ziemlich verschwommen).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
45	1·4537	—	—
33	1·4580	—	—
30·5	1·4591	—	—
27·7	1·4601	—	—
26	1·4610	—	—
22	—	(1·498)	(1·536)
15	—	(1·500)	(1·537)
10	—	(1·504)	(1·539)

Ohne Erfolg wurden geprüft: α-Crotonsäure (schiefe Auslöschung zweiachsig, ziemlich weich und geschmeidig); Undecylensäure (gerade

[1]) Beim Ritzen der erstarrten kr.-festen Massen mit der Nadel.

Auslöschung, zweiachsig, optisch positiv, weich und geschmeidig); Zimtsäure (schiefe Auslöschung, zweiachsig, wenig hart und ziemlich spröde, doch noch stellenweise zur Masse verstreichbar); Cinnamenylakrylsäure (schiefe Auslöschung, zweiachsig positiv, wahrscheinlich monoklin, ziemlich hart, nicht sehr spröde); Hydrozimtsäure (zweiachsig, hart und spröde); Phenylheptatrinsäure (ziemlich hart und spröde, zweiachsig, gerade Auslöschung); Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, erstarrt zu amorphem Lack.

Alkalisalze der höheren Fettsäuren sind namentlich von Otto Lehmann (Ammoniumoleathydrat u. a.) zu den kristallinen Flüssigkeiten gezählt worden; zahlreiche Photographien und Beschreibungen wurden in diesem Sinne verbreitet. Eine solche Auffassung ist nicht zutreffend. Die zu den festen weichen Kristallen der Alkalisalze der höheren Fettsäuren gehörenden kr.-fl. Phasen entstehen erst dann, wenn man die wasserfreien Alkalisalze schmilzt[1]). Da das Entwässern und Schmelzen für Ammonium- und alkylierte Ammoniumsalze der höheren Fettsäuren (abgesehen von den quartären Ammoniumsalzen) kaum möglich ist, ohne die Salze weitgehend zu zersetzen, so sind früher bei Ammoniumsalzen nur die „Hydrate", d. h. ein kolloidkristalliner wässeriger Brei von weichen festen Kristallen der Salze, deren Hydraten und Ionen im Gemisch mit freien Fettsäuren, Ammoniak, Hydroxylionen und Adsorptionsverbindungen in echter Lösung und kolloider Aufschlämmung besehen worden, so ziemlich eines der denkbar kompliziertesten Systeme. Bei Kalium-, Natrium- oder Thallosalzen ist das System insofern etwas weniger verwickelt, als ein der Addendendissoziation (Ammoniak bzw. Amin + Säure) entsprechender Vorgang fortfällt; immerhin bleibt Gemenge genug übrig, um zu erkennen, dass sich in einem Satze gar nicht sagen lässt, was eigentlich chemisch eine Seife ist; kristallographisch würde man nur angeben können, dass die Seife ein Gemisch von festen weichen doppelbrechenden zweiachsigen und einachsig aufgerichteten Kristallen oder Mizellen in mannigfacher Verwachsung und Verzerrung enthält.

Wasserfreies festes Kaliumoleat ist viel weicher und schmieriger als Paraffin, Elaidinsäure oder Äthylstearinat und steht gleichwohl an Vollkommenheit der einachsigen Aufrichtung weit zurück. Bei der Verteilung des festen Salzes unter Deckglas in dünner Schicht

[1]) Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 3120 (1910); R. Walter, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 962 (1926).

unter gelindem Druck wurde zwischen + Nikols eine halbdunkle, von zahlreichen doppelbrechenden Schlieren durchsetzte Grundmasse sichtbar. Ausdehnung und Zahl der Schlieren konnten durch Druck und Zug vermindert werden. Das Achsenkreuz ist positiv und ziemlich stark zweiachsig verzerrt.

Auch das wasserfreie oleinsaure Natrium gab ein ziemlich verschwommenes, stark zweiachsig verzerrtes positives Achsenbild. Die kr.-fl. Phasen der ölsauren Alkalisalze werden in der Hitze beim Schmelzen der Salze sichtbar (Zersetzung).

Wasserfreie Kalium- und Natriumsalze der Stearinsäure oder Palmitinsäure werden sowohl im kr.-fl. als auch im kr.-festen Zustand positiv einachsig aufgerichtet. Erhitzt man die Salze bis zur amorphen Schmelze, was mit kleinen Mengen unter dem Mikroskop ohne wesentliche Zersetzung angeht, so erscheint beim Erkalten unter dem Konoskop zuerst das Kreuz der kr.-fl. Form und dann das der kr.-festen Form; letzteres ist weniger deutlich.

Wasserfreies stearinsaures Tetramethylammonium wird beim Schmelzen unter Zersetzung kr.-fl. Die Beobachtung der festen Kristalle ergab geringe Neigung zur einachsigen Aufrichtung unter Zwang.

3. Ester der Stearinsäure und der Palmitinsäure liefern das beste Untersuchungsmaterial für einachsige Aufrichtung an festen weichen Kristallen. Hier war der Stearinsäureäthylester der erste, der unsere Aufmerksamkeit vor vier Jahren[1]) auf das Gebiet lenkte, als wir in der später als irrtümlich erwiesenen Meinung, die weichen festen Kristalle könnten bei Zimmertemperatur zu den flüssigen gehören, und die eigentlich kr.-festen Formen wären bei tieferen Temperaturen noch zu entdecken, den Ester im Kühlpolarisationsmikroskop untersuchten[2]). Der Unterschied zwischen den freien gesättigten Fettsäuren und ihren Estern ist beträchtlich. Man kann jedoch den Grund hierfür nicht in den Gegensatz „sauer" und „neutral" legen, denn die Ester ihrerseits bieten ähnliche Unterschiede schon am Beginn der homologen Reihe: Der Methylester der Stearinsäure wird kaum einachsig aufgerichtet.

Methylstearinat, $C_{17}H_{35}COOCH_3$, aus CH_3OH kristallisiert, Smp. 38°, in dünner Schicht zwischen Glasplatten erstarrt, zeigt unter + Nikol doppelbrechende, durcheinandergewachsene Büschel. Von einer schwarzen Grundmasse ist nichts vorhanden, demzufolge im konvergenten

[1]) Zuerst angeführt in der „Chemischen Kristallographie der Flüssigkeiten", Leipzig 1924, S. 52 und 71.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 1802 (1925).

Licht auch kein einachsiges Aufrichtungsbild. Ein Zwang zur Aufrichtung hatte keinen Erfolg. Das einzige, was wir bei Ausübung eines Druckes auf die Schicht beim Erstarren erreichten, war, dass voneinander scharf abgegrenzte, breite Lamellen entstanden, die sich beim Drehen unter + Nikol nur wenig aufhellten und im konvergenten Licht ein deutliches, zweiachsiges Kreuz positiven Charakters mit nicht allzu grossem Achsenwinkel gaben. Dementsprechend liess sich

Methylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOCH_3$, Smp. 30°, ebenfalls nicht freiwillig aufrichten und gab doppelbrechende Büschel. Zum Unterschied vom Methylstearinat gelang es bisweilen beim Palmitat, durch Druck und Zug vorwiegend dunkle Kristallaggregate zu erhalten, die ein stark verzerrtes, einachsiges, positives Kreuz zeigten. Im Abbe-Refraktometer geben die beiden festen Methylester zwei ziemlich unscharfe Grenzlinien, die Zahlen weichen stark ab von den sonst wenig differenten Brechungsindizes der anderen Ester.

Brechungsindizes: Methylstearinat (optisch zweiachsig.)

t in Grad	n_i	n_x	n_y
60	1·4288	—	—
55	1·4301	—	—
52	1·4317	—	—
47·5	1·4336	—	—
39·5	1·4350	—	—
25	—	—	(1·5588)
24·5	—	(1·5015)	(1·5587)
22	—	(1·5003)	(1·5572)

Brechungsindizes: Methylpalmitat (optisch zweiachsig.)

t in Grad	n_i	n_x	n_y
51·5	1·4290	—	—
48	1·4312	—	—
39	1·4328	—	—
31·7	1·4358	—	—
25·5	—	(1·4981)	(1·5580)
23	—	(1·4975)	(1·5535)

Äthylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOC_2H_5$, Smp. 33°, gibt eine nur sehr wenig verzerrte, positiv einachsige Schicht, in der einzelne oft stark gekrümmte, doppelbrechende, gerade auslöschende Kristallaggregate verteilt sind. Die Erscheinung gleicht weitgehend den aufgerichteten flüssigen Kristallschichten mit ihren doppelbrechenden „öligen Streifen" und Schlieren. Die in der festen Masse zwischen + Nikols sichtbaren „gekrümmten Kristalle" sind nichts anderes als nicht aufgerichtete Teile der festen Kristallmasse. Man vergleiche die beigegebenen Mikrophotos 1 oder 2 mit den Abbildungen 18, 50 bis 51 in der „Chemischen Kristallographie der Flüssigkeiten". Staubteilchen, Ränder von Luftblasen u. a. haben wie bei kristallinen Flüssigkeiten einen hell leuchtenden Saum. Die festen Kristalle des Äthylstearinats sind weich, lassen sich zur Masse verstreichen, sind aber immerhin noch zerbrechlich und bröcklig.

Brechungsindizes: Äthylstearinat (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
36·8	1·4364	—	—
32·5	1·4374	—	—
30·5	1·4381	—	—
29	verschwommen	—	—
28	(1·439)	1·4657	1·5212
26	—	1·4658	1·5212
22·8	—	1·4677	1·5230
20·5	—	(1·469)	(1·524)

Äthylpalmitat, $C_{15}H_{31} . COOC_2H_5$, Smp. 24°, richtet sich ziemlich gut freiwillig auf. Das Aussehen ist dem Stearinat ähnlich. Bei Winterkälte (etwa 0° bis + 5°) wurde die dunkle einachsige Grundmasse allmählich zwischen + Nikols heller und das im Konoskop anfangs sehr deutliche Achsenkreuz unschärfer, ohne jedoch ganz zu verschwinden.

Brechungsindizes: Äthylpalmitat (leidlich messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
31·5	1·4349	—	—
23·5	1·4372	—	—
21·5	1·4391	—	—
19	1·4399	1·4622	1·5171
18·5	—	1·4630	1·5179
17	—	(1·462)	{1·518 {1·535

Bei einem Versuche waren bei 17°, wie oben durch { angedeutet, gleichzeig drei Grenzlinien sichtbar, zwei davon sehr dicht nebeneinander; vielleicht hängt das mit der mikroskopisch beobachteten, beim Abkühlen eintretenden zweiachsigen Umgestaltung der Schicht zusammen.

Norm. Propylstearinat, $C_{17}H_{35} . COOC_3H_7$, umkristallisiert aus norm. Propylalkohol, Smp. 30° bis 31°, übertrifft den Äthylester in seiner Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung und hat vor dem sonst vortrefflichen norm. Butylester den Vorteil des etwas höheren Schmelzpunktes. Tiefschwarze Grundmasse mit einigen gerade auslöschenden, doppelbrechenden Stäbchen; daneben — besser als bei dem Äthylester entwickelt — auch doppelbrechende Schlieren, die erwähnten „öligen Streifen", welche sich teilweise den Rändern von Luftblasen anschmiegen, genau wie bei kristallinen Flüssigkeiten. Das positive Achsenkreuz ist bei Winterkälte ausserordentlich klar und so gut wie nicht verzerrt. Die beim Aufbewahren der Präparate ein-

tretende, unten genauer beschriebene zweiachsige Umgestaltung der einachsigen Schicht lässt sich beim *n*-Propylstearinat besonders gut verfolgen und wurde hierbei zuerst deutlich erkannt.

Brechungsindizes: *n*-Propylstearinat (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
35·8	1·4370	—	—
28	—	1·4640	1·5192
25·5	—	1·4651	1·5200
21·5	—	1·4660	1·5221

Norm. Propylpalmitat, $C_{15}H_{31} . COOC_3H_7$, Smp. 20° bis 22°; gleicht dem Stearinat, doch sind die „Streifen" weniger zahlreich; optisch positiv einachsig.

Brechungsindizes: *n*-Propylpalmitat (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
20	1·4405	—	—
19	1·4410	—	—
18·5	1·4412	1·4625	(1·516)
16	—	1·4640	1·5170
14·5	—	1·4639	1·5182
12	—	—	(1·52)

Isopropylstearinat, Smp. 28°; unter — 5° aus Isopropylalkohol umkristallisiert; freiwillige Aufrichtung; schwarze Grundmasse mit zahlreichen doppelbrechenden, gerade auslöschenden Stäbchen; im konvergenten Licht positives, etwas verzerrtes einachsiges Kreuz.

Brechungsindizes: Isopropylstearinat (ziemlich gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
44·5	1·4323	—	—
38	1·4357	—	—
29	1·438	—	—
23	—	1·4661	1·5176
20	—	1·4676	1·5195
18	—	1·4680	1·521
15	—	1·470	1·523
10	—	1·474	1·527

Isopropylpalmitat, Smp. 13° bis 14°. Da das Präparat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so brachten wir eine dünne Schicht

zwischen zwei Glasplatten in den mit Eisstücken gefüllten Kühlapparat von Boeke. Das Präparat liefert dann beim Erstarren eine unter + Nikol schwarze, ziemlich homogene Grundmasse, die sich beim Drehen nicht verändert; in dieser Grundmasse sind an einzelnen Stellen büschelartig angeordnete, doppelbrechende, gerade auslöschende Nadeln verteilt. Im konvergenten Licht ein nicht stark verzerrtes einachsiges, positives Bild.

Brechungsindizes: Isopropylpalmitat (Grenzlinien der festen Masse ziemlich verschwommen, aber noch annähernd messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
23·5	1·4372	—	—
17	1·4401	—	—
13	1·4425	—	—
12	1·4429	—	—
11	1·4436	—	—
9·5	1·4458	(1·4645)	(1·5166)
8·5	1·4485	—	—
8	—	—	(1·5172)
5	—	(1·4648)	(1·517)

Norm. Butylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOC_4H_9$, Smp. 28°; umkristallisiert aus Äther oder n-Butylalkohol unter Kühlung; weisse, weiche Blättchen (gef. C 77·8, H 12·8; ber. C 77·6, H 13·0). Der Ester gleicht hinsichtlich der einachsigen Aufrichtung dem n-Propylester: optisch positiv.

Brechungsindizes: n-Butylstearinat (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
49	1·4338	—	—
35	1·4395	—	—
29·5	1·4418	—	—
25·7	—	1·4658	(1·514)
23·2	—	1·4660	1·5165
22	—	1·4673	1·5162
20	—	1·4676	1·5178
19	—	1·4679	1·5187

Norm. Butylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOC_4H_9$, Smp. 15·5° bis 17°; umkristallisiert aus n-Butylalkohol oder Äther unter starker Kühlung (gef. C 76·2, H 13·2; ber. C 76·8, H 12·9). Leicht freiwillig aufgerichtet; tiefschwarze Grundmasse mit doppelbrechenden Schlieren in wechselnder Zahl.

Brechungsindizes: *n*-Butylpalmitat (Grenzlinien ziemlich verschwommen, aber noch roh messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
22	1·441	—	—
21·5	1·4405	—	—
19·5	1·4415	—	—
18	1·4426	—	—
14·5	1·4435	—	—
12·5	1·4438	—	—
12	—	(1·4629)	(1·5169)
10·5	—	(1·4662)	(1·517)

Prim. Isobutylstearinat bildet zwei dimorphe Formen von verschiedenem Smp. 22·5° und 28° bis 29°; umkristallisiert aus gekühltem Äther oder besser durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. etwa 223° unter 15 mm Druck). Wenn man die amorphe Schmelze im Röhrchen bei etwa 20° erstarren lässt, so lag der Smp. bei 22°; kühlt man die Schmelze mit Eis, so wurde der Smp. bei 28° bis 29° gefunden. In dünner Schicht, bei 18° bis 20° langsam erstarrend, entsteht eine mit schwach doppelbrechenden Sphärolithen erfüllte dunkle Masse, die ein ziemlich zweiachsiges, positives Kreuz liefert.

Brechungsindizes: Isobutylstearinat (bei 22° erstarrende Form, ziemlich gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
32	1·4385	—	—
29	1·4397	—	—
26·5	1·4404	—	—
21·5	—	(1·4897)	(1·540)
17	—	1·4658	1·517
12	—	—	1·5192
11	—	1·4688	—
10	—	—	1·521

Prim. Isobutylpalmitat, gereinigt durch Kristallisation aus gekühltem Äther oder Isobutylalkohol, auch durch Vakuumdestillation (Sdp. 207° bei etwa 15 mm Druck) (gef. *C* 70·0, *H* 13·3%), verhielt sich ähnlich wie das Isobutylstearinat: Die Smp. lagen für die bei 8° bis 10° erstarrte Substanz bei 12° und für dieselbe, aber bei 4° kristallisierte Substanz bei 16°. Als die bei 16° geschmolzene Substanz einige Minuten auf 18° erwärmt wurde, erstarrte sie wieder, obgleich die Temperatur oberhalb des Smp. bei 16° lag, und zeigte nun den Smp. 19° bis 20°. Das Phänomen liess sich wiederholt reprodu-

zieren, aber nicht immer. Ebenso kam die bei 12° geschmolzene Substanz einige Grade höher wieder zum Erstarren und schmolz dann bei 16°. Die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung ist sichtlich geringer als bei den norm. Butylestern. Im Refraktometer wurden von der kr.-festen Phase keine Grenzlinien oder nur undeutliche schattenhafte Andeutungen derselben sichtbar. n_i bei 13·5° 1·4382 (amorphe Schmelze). In Boekes Kühlapparat bei Eiskühlung gibt das Palmitat doppelbrechende Sphärolithe neben aufgerichteter optisch positiver Grundmasse und neben doppelbrechenden Stäbchen, bisweilen auch nur die Sphärolithe.

Cetylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOC_{16}H_{33}$, Smp. 56° bis 57°, und Cetylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOC_{16}H_{33}$, Smp. 52·5°, Vertreter der Wachsarten[1]), wurden beide aus Weingeist umkristallisiert und liessen sich freiwillig nicht aufrichten. Unter Zwang gaben sie neben doppelbrechenden Sphärolithen und doppelbrechenden Schlieren auch wohl Kristallmassen, die zwischen + Nikols beim Drehen des Präparates dunkel blieben und im konvergenten Lichte ein stark verzerrtes positives Kreuz zu erkennen gaben; nicht kr.-fl. — Die natürlichen Wachsarten verhalten sich sehr verschieden und lassen sich unter Zwang zuweilen gut aufrichten; sie sind nicht kr.-fl.

Äthylendistearinat, $(C_{17}H_{35}.COO)_2(CH_2)_2$, Smp. 76°, und Äthylendipalmitat, $(C_{15}H_{31}.COO)_2(CH_2)_2$, Smp. 69° bis 70·5°, dargestellt aus Glykol und überschüssigem Säurechlorid, geben doppelbrechende radialsymmetrische Kristallmassen und im Konoskop zweiachsige Figuren; nach Ausübung eines stärkeren Druckes während des Erstarrens der Präparate: Aufgerichtete, positiv einachsige, doch stark zweiachsig verzerrte Kristallmassen. Die Äthylenester sind nicht kr.-fl.

Weit geringere Neigung noch als diese Glykolester haben die Fette zur einachsigen Aufrichtung. Uns standen einige synthetisch dargestellte Präparate Tristearin, $(C_{17}H_{35}.COO)_3C_3H_5$, Smp. 55° und 72°, und Tripalmitin, $(C_{15}H_{31}.COO)_3C_3H_5$, Smp. 45° und 63°, zur Verfügung; sie wurden freiwillig nicht aufgerichtet; unter Zwang kamen Schichten zustande, an denen man eine schwache und unsichere Andeutung eines nur mit Gipsrot I hervortretenden positiven Achsenkreuzes erkennen konnte. Die natürlichen Fette (Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett) verhielten sich ebenso; sie sind nicht kr.-fl., sondern bestehen lediglich aus Gemischen von weichen und schmierigen festen Kristallen.

[1]) Die Ester waren synthetisch hergestellt und stammten nicht aus Walrat.

Tricaproin zeigte starke Überkühlung der amorph gekühlten Schmelze, erstarrte in Sphärolithen (negatives Kreuz), die sich beim Anwärmen in eine zweite feste, feinkristalline Form umwandelten; keine freiwillige Aufrichtung[1]).

Cyclohexylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOC_6H_{11}$, Smp. 44° (gef. *C* 78·0, *H* 12·8; ber. 78·6, 12·7) und Cyclohexylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOC_6H_{11}$, Smp. 37°, richteten sich freiwillig nicht auf. Aus überkühlter Schmelze wächst langsam ein doppelbrechender Sphärolith nach dem anderen heran; im konvergenten Lichte deutlich zweiachsig positiv. Diese Masse lässt sich zur Aufrichtung durch Druck zwingen, so dass eine zwischen + Nikols halbdunkle Kristallschicht entsteht mit verzerrtem einachsig positivem Kreuz; zum mindesten ist durch die mechanische Bearbeitung in dünner Schicht der Achsenwinkel der zweiachsigen Kristalle viel kleiner geworden.

Phenylstearinat, $C_{17}H_{13}.COOC_6H_5$, Smp. 52°, und Phenylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOC_6H_5$, Smp. 46°, umkristallisiert aus Weingeist, gaben weder freiwillige noch Zwangsaufrichtung: stark doppelbrechende Sphärolithe oder radialfaserige Massen mit unvollständigen, verschwommenen zweiachsigen Interferenzfiguren. Andeutung von optisch negativem Charakter der Sphärolithen.

Benzylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOC_7H_7$, Smp. 45·5°, und Benzylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOC_7H_7$, Smp. 36°, gaben freiwillig nur zweiachsige Formen, unter Zwang dunkle Grundmassen neben doppelbrechenden (negativen) Sphärolithen oder Kristalltrümmern (Mikrophoto 3) und stark verzerrte einachsig positive Achsenkreuze.

Diphenylmethylstearinat, $C_{17}H_{35}.COOCH(C_6H_5)_2$, Smp. 60°, weisse Nadeln aus Weingeist (gef. *C* 82·8, *H* 10·6; ber. *C* 82·7, *H* 10·6%), und Diphenylmethylpalmitat, $C_{15}H_{31}.COOCH(C_6H_5)_2$, Smp. 55° (gef. *C* 82·1, *H* 10·1; ber. *C* 82·4, *H* 9·9%), liessen sich darstellen durch Eintragen des geschmolzenen Säurechlorids in eine Lösung von Benzhydrol in reinem Pyridin; sie erstarrten sphärolithisch, gaben wie die Phenylester zweiachsige Interferenzfiguren und keine Aufrichtungserscheinungen.

Oleinsäureäthylester und Linolensäureäthylester gaben in der Kälte fein kristalline doppelbrechende wachsartige Massen, von denen einzelne Teile namentlich beim Linolensäureester aufgerichtet waren.

---

[1]) Ein Zwang konnte in dem Kühlapparat nicht ausgeübt werden.

4. Alkohole und Ketone. Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}.OH$, bildet weiche und geschmeidige Kristalle und erstarrt etwa so wie Dotriacontan zu einer mit zahlreichen gerade auslöschenden Kriställchen erfüllten schwarzen Grundmasse; bei Einschaltung von Gipsrot I schwach hervortretendes positives Achsenkreuz. Bei der Abkühlung auf — 70° treten keine anderen Formen auf; nicht kr.-fl.

Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}.OH$, bildet ziemlich weiche und plastische Kristalle und ist trotzdem kaum aufzurichten.

Brechungsindizes: Cetylalkohol (gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
58	1·437	—	—
55·8	1·436	—	—
41	—	1·4697	1·5195
40	—	1·470	1·520
39	—	1·4715	1·5195
25·5	—	1·4805	1·5285
11	—	1·502	1·548

Lauron, $(C_{11}H_{23})_2CO$, Myriston, $(C_{13}H_{27})_2CO$, Palmiton, $(C_{15}H_{31})_2CO$, und Stearon, $(C_{17}H_{35})_2.CO$, gaben beim Erstarren Kristallmassen, die hauptsächlich büschlig radialfaserige Struktur (so wie Stearinsäure) oder auch lediglich Sphärolithe erkennen liessen; das Achsenbild kann ebensowohl zweiachsig, verzerrt zum einachsigen, als auch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel genannt werden. Bei Druck in dünnster Schicht erstarrte Massen sahen ziemlich einheitlich dunkel aus mit vereinzelten doppelbrechenden Stäbchen, zum Rande hin mit farnartigen oder flaumfederigen Wachstumsformen und gekrümmten Blättchen; dementsprechend war das Achsenbild etwas verzerrt einachsig positiv.

Lauron (Grenzen recht verschwommen, nur roh messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
61·5	—	(1·516)	(1·549)
41	—	(1·508)	(1·555)

Stearopten aus Rosenöl und aus Cubebenöl: Freiwillige Aufrichtung; positives verzerrtes Achsenkreuz.

Stearopten aus Pfefferminzöl: Zunächst doppelbrechende, sehr schön ausgebildete Sphärolithen. Bald setzte eine sehr langsam fortschreitende Umwandlung in eine zweite zentralsymmetrische Phase ein, welcher bei mehrstündigem Aufbewahren die meisten der ursprünglichen Sphärolithe zum Opfer fielen.

Brechungsindizes: Stearopten aus Cubebenöl (recht gut messbar).

t in Grad	n_i	n_o	n_{ao}
53	1·4735	—	—
48·7	1·4752	—	—
36	—	1·5076	1·5172
23·8	—	1·5101	1·5202

Campher, $C_{10}H_{16}O$, und Isoborneol, $C_{10}H_{17}OH$, gaben bei plötzlicher Kühlung der amorphen Schmelze in dünner Schicht zunächst überkühlte amorphe Gläser, dann doppelbrechende zweiachsige Tafeln von positivem Charakter; keine einachsige Aufrichtung.

5. Kr.-fl. Azophenolester und ihnen nahestehende Substanzen wurden in grösserer Zahl untersucht, da sie vielfach feste Kristalle geben, die ziemlich weich sind und sich zu zusammenhängenden Massen verstreichen lassen. Das Ergebnis der Prüfungen ist aber recht dürftig.

p-Methoxyzimtsäureäthylester, Smp. 48°; neigt zur Unterkühlung der amorphen Schmelze; erstarrt bei der raschen Abkühlung der amorphen Schmelze auf etwa — 50° in Boekes Kühlapparat zu einem rissigen amorphen Glas, das beim Anwärmen neben den gewöhnlichen stark doppelbrechenden Kristallen eine anscheinend monotrope, in sehr dichten kleinen Sphärolithen auftretende und daher im parallelen Lichte zwischen + Nikols dunkel aussehende Form bildet, die aufgerichtet sein könnte, doch wurde ein Achsenkreuz nicht sichtbar. Die gewöhnlichen, bei Zimmertemperatur entstehenden Kristalle sind optisch zweiachsig positiv, ziemlich hart und spröde; nicht einachsig aufgerichtet. Der Ester ist nicht kr.-fl.

p-Acetoxybenzoesäureäthylester, $CH_3COO.C_6H_4.COOC_2H_5$, Smp. 34°, breite doppelbrechende Lamellen, zum Teil senkrecht zur ersten Mittellinie, zum Teil senkrecht zu einer optischeu Achse orientiert, nicht einachsig aufgerichtet; nicht kr.-fl.; amorphe Schmelze überkühlbar.

m-Acetoxybenzoesäureäthylester, Smp. 37·5°, Büschel, Aggregatpolarisation; nicht einachsig aufgerichtet; nicht kr.-fl.; amorphe Schmelze gut überkühlbar.

Von 13 Präparaten, Alkyl- und Acylderivaten des *pp'*-Dioxybiphenyls, erwähnen wir den Dibenzyläther (optisch zweiachsig positiv; nicht einachsig aufgerichtet) und die *p*-Bis-*p*-Tolylsulfuryl-verbindung (stark doppelbrechende Sphärolithe; daneben weniger doppelbrechende Kristalle; unscharfes verzerrtes positiv einachsiges

Kreuz). 9 Präparate, Arylidenamine aus Bis-*p*-aminophenylbernsteinsäureester und Adipinsäureester, gaben mehr oder weniger deutliche zweiachsige Formen. Unter 32 Estern ein- und zweibasischer Säuren des *p*-Anisolazophenols und 33 Estern des *p*-Phenetolazophenols waren die meisten im kr.-festen Zustande zweiachsig positiv und einige wenige Ester der höheren zweibasischen Säuren zuweilen stark verzerrt einachsig.

Von den *p*-Azophenolestern der höheren einbasischen Fettsäuren verdienen einige zum Vergleich mit den oben beschriebenen einfachen Estern derselben Säuren etwas ausführlicher beschrieben zu werden.

p-Anisol-*p*-azophenolstearinat, $C_{17}H_{35}COO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OCH_3$, Smp. 97° (kr.-fest → am.-fl.), dargestellt durch Eintragen von geschmolzenem Stearylchlorid in eine Lösung des *p*-Anisolazophenols in Pyridin bei Zimmertemperatur. Da das Azophenol in Pyridin sehr leicht löslich, das Stearinat aber weniger löslich ist, so scheidet sich letzteres bei der Reaktion aus und kann durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden; goldgelbe glänzende Blättchen (gef. *C* 75·4, *H* 9·9; ber. *C* 75·3, *H* 9·4%) monotr. kr.-fl.; der Übergang kr.-fl. → am. fl. liegt bei etwa 85°.

p-Anisol-*p*-azophenylpalmitat, $C_{15}H_{31}COO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OCH_3$, Smp. (kr.-fest → am. fl.); gelbe Blättchen aus Methylalkohol (gef. *C* 75·0, *H* 9·4; ber. *C* 74·6, *H* 9·1%); monotr. kr.-fl.; Smp. 83° (kr.-fl. → am. fl.). Darstellung wie bei dem Stearinat.

p-Phenetol-*p*-azophenylstearinat, $C_{17}H_{35}COO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OC_2H_5$, Smp. I 100°; Smp. II 93°; gelbe glänzende Blättchen aus Weingeist (gef. *N* 5·7; ber. 5·5%); enantiotrop kr.-fl. in Schlieren; bei Überkühlung wird eine 2. kr.-fl. Phase monotrop in Stäbchen sichtbar.

p-Phenetol-*p*-azophenolpalmitat, $C_{15}H_{31}COO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OC_2H_5$, Smp. I 102°; Smp. II 91°; gelbe glänzende Blättchen aus Alkohol (gef. *C* 74·6, *H* 9·0; ber. *C* 74·9, *H* 9·2%), enantiotrop kr.-fl. in Schlieren; an kleinen Tröpfchen ausserdem monotrop kr.-fl. Darstellung wie bei den Anisolestern.

Die kr.-fl. Phasen dieser vier Ester werden leicht freiwillig einachsig aufgerichtet; das flüssige Achsenbild bleibt bei Drehung des Präparats unverändert und ist nicht verzerrt. Wenn die kr.-feste Phase hineinwächst, entstehen infolge des Fliessens die bekannten einachsigen Übergangsformen und auch einige zweiachsige Verzerrungen. Die kr.-festen Phasen sind dagegen nicht einachsig aufgerichtet, sondern zeigen eine zweiachsig positive Interferenzfigur, oft dem

Schnitt entsprechend senkrecht zur ersten Mittellinie. Ein Zwang zu Aufrichtung hatte bei den festen Kristallen keinen Erfolg.

p-Anisol-*p*-azophenyloleat, $C_{17}H_{33}COO.C_6H_4.N_2.C_6H_4OCH$ (gef. *N* 5·8; ber. 5·7); gelbe Kristalle aus Methylalkohol; Smp. I 64° Smp. II 52° bis 55°; enantiotrop und monotrop kr.-fl.

Zur Darstellung der Oleate lässt man Ölsäurechlorid zu einer gekühlten Lösung äquivalenter Menge des Azophenols in Pyridin zutropfen und scheidet die Ester nach einstündigem Stehen mit verdünnter H_2SO_4 ab.

p-Phenetol-*p*-azophenyloleat, $C_{17}H_{33}COO.C_6H_4.N$ $.C_6H_4OC_2H_5$; gelbe Kristalle aus Alkohol; (gef. *N* 5·7; ber. 5·5); Smp. 79°; Smp. II 53° bis 55°; enantiotrop und monotrop kr.-fl.

Die kr.-fl. Phasen der beiden Oleate richten sich leicht einachsig positiv doppelbrechend auf. Die festen Phasen kristallisieren aus der kr.-fl. Formen in Sphärolithen, welche, im konvergenten Licht betrachtet, keine Aufrichtungserscheinung zeigen. Übt man aber während des Erstarrens auf das Präparat einen Druck aus und sorgt so für eine möglichst dünne Schicht, so ist das Präparat nach dem Erstarren über grössere Flächen hin unter + Nikol in seiner Grundmasse dunkel, obgleich in ihr immer noch eine Sphärolithenstruktur erkennbar ist. Im konvergenten Licht zeigen diese dunkeln Stellen ein deutliches, aber stark zweiachsig verzerrtes Achsenkreuz optisch positiven Charakters.

p-Anisol-*p*-azophenylelaidinat, $C_{17}H_{33}COO.C_6H_4.N$ $.C_6H_4OCH_3$; gelbe glänzende Blättchen aus CH_3OH (gef. *N* 5·8; ber. 5·7%); Smp. 76°; schwach monotrop kr.-fl.

Zur Darstellung von Elaidinsäurechlorid[1]) wurde ein Gemisch der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid ½ Stunde auf 45° bis 50° erwärmt. Nach Beendigung der *HCl*-Entwicklung bringt man die phosphorige Säure durch Kühlung mit Eis zur Abscheidung und giesst das Elaidinsäurechlorid ab. Das rohe Chlorid wurde zu der mit Eis gekühlten Lösung des Azophenols in wenig Pyridin gesetzt, die Mischung bei Zimmertemperatur 2 bis 3 Stunden unter Umschütteln aufbewahrt und der abgeschiedene Azophenylester aus Methylalkohol umkristallisiert.

In sehr dünner Schicht erstarrt, gibt der Anisolester besonders leicht bei Druck schwach doppelbrechende Lamellen (mit stärker brechenden Grenzen) und ein stark zweiachsig verzerrtes positives Achsenkreuz; in dickeren Schichten Sphärolithe. Die kr.-fl. Phase tritt nur an kleinen Tropfen in Erscheinung.

p-Phenetol-*p*-azophenylelaidinat, $C_{17}H_{33}COO.C_6H_4$ $.N_2.C_6H_4OC_2H_5$ (gef. *N* 5·6; ber. 5·6); goldgelbe Blättchen aus Alko-

[1]) Aschan, Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 2349 (1898).

hol; Smp. 73·5°; es gibt zwei monotrope kr.-fl. Phasen, welche beide beim Erkalten der amorphen Schmelze unter dem Konoskop einachsig aufgerichtet vorbeiziehen. Beim Übergang der zweiten kr.-fl. Phase zur kr.-festen Masse verschwindet das sehr deutliche unverzerrte kr.-fl. Achsenbild, aber bisweilen, an dünnen Stellen der Schicht, bleibt in der kr.-festen Schicht ein weniger deutliches, verzerrtes, gleichfalls positives Achsenkreuz sichtbar. Die kr.-feste Form hat die Fähigkeit, sich stellenweise freiwillig, leichter unter Druck aufzurichten.

Dianisoyläthylenbishydrochinon, $C_2H_4(OC_6H_4.OCOC_6H_4OCH_3)_2$; stark doppelbrechende Sphärolithe; zweiachsig; nicht einachsig aufgerichtet im kr.-festen Zustand; die festen Kristalle sind ziemlich hart, lassen sich aber zur einheitlichen Masse verstreichen; enantiotrop kr.-fl.; Smp. I 240°; Smp. II 169°.

Diacetyläthylenbishydrochinon[1]), Smp. 138°; anscheinend monokline Kristallaggregate, optisch positiv, keine einachsige Aufrichtung; nicht kr.-fl.; die Kristalle sind nicht hart, aber etwas spröde.

Die zweiachsige Umgestaltung der einachsig aufgerichteten, weichen festen Kristallmassen.

Die folgenden Beobachtungen sind an dem Stearinsäure-norm.-Propylester gemacht worden, gelten indessen mit geringen Abweichungen ebenso für Stearinsäureäthyl- oder norm.-butylester.

Das in dünner Schicht unter Deckglas erstarrte Präparat gab im Konoskop bei Winterkälte (etwa + 5°) zunächst ein musterhaftes, kaum verzerrtes, einachsig positives Kreuz. Nach 5 bis 10 Minuten nahm dann das Bild an Deutlichkeit ab und wurde mehr und mehr zweiachsig verzerrt. Im parallel polarisierten Licht zwischen + Nikols wurde die anfangs schwarze Grundmasse etwas heller, änderte den Ton bei Drehung des Objekts, und enthielt dann zahllose kleinste Kristallaggregate. Durch Erwärmen dieser umgestalteten Schicht auf + 20° bis 25° richtete sich die Kristallmasse wie anfangs straff einachsig auf und hielt sich bei dieser Temperatur stundenlang unverändert. Kühlt man die einachsige Masse jedoch ab, etwa durch Verdunsten einiger Tropfen Weingeist auf dem Deckglas, so tritt die zweiachsige Umgestaltung wieder ein, die in der Winterkälte bestehen bleibt. Obgleich die Erscheinung einer bei bestimmter Temperatur

[1]) Lieb. Ann. **280**, 203 (1894). Die Angabe in der „Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten" S. 72, dass Mischungen des Dibenzoats und Diacetats des Äthylenbishydrochinons kr.-fl. werden, beruht auf einem Irrtum.

dimorphen, enantiotrop verlaufenden Umwandlung ähnlich ist, so scheint sie gleichwohl von ganz anderer Art zu sein. Wenn man nämlich das einachsige Präparat bei Sommerwärme (etwa + 20°) beobachtet, so erfolgt gleichfalls, doch sehr langsam, eine nach eintägigem Aufbewahren erkennbare zweiachsige Umgestaltung: Die kleinen Kristallaggregate fangen an, in der dunkeln Grundmasse zu wachsen; tafelige Kristalle werden sichtbar, gänzlich verschieden in ihrem Habitus von den gerade auslöschenden Stäbchen und Schlieren in der einachsig aufgerichteten Masse, die sich nebenbei eine Zeitlang hält (Mikrophoto 4). Nach 3 bis 4 Tagen aber ist die ganze Kristallmasse von positiv doppelbrechenden, oft regelmässig vierkantig umgrenzten zweiachsigen Täfelchen erfüllt, die schief auslöschen (parallel der längeren Kante 37·3° bzw. 52·7°; parallel der kürzeren Kante 25·0° bzw. 65°), und die weder beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt, noch in der Kälte einachsig verändert werden. Die einachsige Grundmasse ist nun vollständig verschwunden, das Achsenbild im Konoskop ist zweiachsig positiv nahezu senkrecht zur ersten Mittellinie orientiert; Kristallsystem monoklin oder triklin.

Beim Stearinsäureäthylester ging die zweiachsige Umgestaltung ebenso vor sich, wie beim *n*-Propylester, doch waren die einzelnen Täfelchen in Mosaik nicht so regelmässig umgrenzt. Beim Palmitinsäure-*n*-propylester erfolgte die zweiachsige tafelige Umgestaltung bereits bei Winterkälte. Durch Mikrobestimmung[1]) der Schmelzpunkte liess sich feststellen, dass die einachsig aufgerichtete Kristallmasse und die zweiachsigen Täfelchen genau denselben Schmelzpunkt haben: beim *n*-Propylstearinat werden beide gleichzeitig bei 30° optisch isotrop amorph.

Somit halten wir eine Dimorphie für wenig wahrscheinlich, sondern glauben die zweiachsige Umgestaltung auf eine Sammelkristallisation zurückführen zu müssen. Die weichen festen Kristalle unserer Präparate sind von Natur zweiachsig und werden unter dem kapillaren Zwang beim Erstarren der amorphen Schmelze in dünner Schicht einachsig, doch so, dass die zweiachsigen Kristallkeime noch immer vorhanden sein mögen. Durch Wachstum der Keime und der kleinen Kriställchen zu grösseren tafeligen Individuen entziehen sich die zweiachsigen Kristalle dem kapillaren Zwang und dadurch erfolgt die stabile zweiachsige Umgestaltung der einachsig aufgerichteten Kristallmassen innerhalb der gleichen dünnen Schicht.

---

[1]) Vorländer und Haberland, Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 2652.

Bei kristallinen Flüssigkeiten kommen ähnliche Umgestaltungen auch vor und bieten da die gleiche Schwierigkeit der Entscheidung, ob Dimorphie oder Sammelkristallisation oder auch Umlagerung der einachsig aufgerichteten Kristallteilchen in die Horizontale zur Unterlage bzw. zur Oberfläche der Schmelze unter dem Einfluss von Temperatur und Zeit erfolgt ist. In vielen Fällen liess sich durch Nachweis sprunghafter Änderungen in den Dielektrizitätskonstanten, in den optischen Eigenschaften, in der Zähigkeit und in der Wärmetönung mit Sicherheit nachweisen, dass Dimorphie bzw. Polymorphie im kr.-fl. Zustand vorliegt. In vielen anderen Fällen aber findet ziemlich plötzlich eine Parallelisierung der einachsigen flüssigen Stäbchen oder Schlieren zur Oberfläche besonders mit steigender Temperatur statt, wenn die Zähigkeit abnimmt, so dass ein Umwandlungspunkt vorgetäuscht wird. Eine Sammelkristallisation kann man bei den stäbchenförmigen und marmorierten kr.-fl. Schichten erkennen: Die anfangs klein entwickelten Stäbchen wachsen innerhalb der marmorierten Masse zu grösseren Individuen bei konstant gehaltener Temperatur. Eine zweiachsige Umgestaltung aber lässt sich bei den kr.-fl. Substanzen, auch wenn sie noch so zähflüssig und gut stäbchenförmig oder marmoriert entwickelt sind — die Stäbchenformen stehen ihrer grösseren Schmelzwärme zufolge den festen Kristallen näher als die Schlierenformen — nicht nachweisen. Bisher ist an keiner zur Oberfläche parallel orientierten, nicht aufgerichteten kr.-fl. Schicht eine Interferenzfigur im Konoskop sichtbar geworden.

Einachsige Infektion.

Substanzen, die im reinen Zustande nicht einachsig sind, wohl aber sehr leicht nach Zusatz kleiner Mengen anderer Stoffe einachsig aufgerichtet werden, sind einachsig infiziert. Die Erscheinung ist, besonders bei kr.-fl. Substanzen, zuerst von Otto Lehmann an Gattermanns kr.-fl. Azoxyphenoläthern beobachtet und beschrieben worden. Leider kann man in vielen Fällen nicht angeben, welche Stoffe die Infektion verursachen. So bilden sich bei wiederholtem Schmelzen, wohl auch beim Überhitzen von Azoxyphenoläthern sehr geringe Mengen von Zersetzungsprodukten, die die Infektion verursachen können. Solche Infektoren sind vermutlich ihrerseits kr.-fl. und befähigt zur einachsigen Aufrichtung, die sie in der Mischung auf andere Substanzen übertragen. Versuche in dieser Richtung bestätigen unsere Auffassung:

Reinstes *p*-Azoxyanisol wird in seiner kr.-fl. Schlierenform weder ohne noch mit Deckglas in dünner Schicht freiwillig einachsig

aufgerichtet. Vermischt man aber z. B. 70 Gewichtsteile des Azoxyanisols mit 1 Gewichtsteil *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-*α*-methylzimtsäureäthylester, so erhält man eine positiv einachsige, sehr bewegliche Schicht. Auch bei der Mischung von 25 Gewichtsteilen Azoxyanisol mit 1 Gewichtsteil Äthoxybenzalamino-*α*-methylzimtsäureester oder mit 1 Gewichtsteil *p*-Anisal-*p*-aminoacetophenon oder mit 1 Gewichtsteil Zimtsäureäthylester-*p*-azoanisol, Verbindungen, die für sich die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung haben, wird die Aufrichtung auf die ganze Schmelze übertragen, doch nicht bei Zumischung kleiner Mengen von *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azophenetol, *p*-Azoanisol und anderen, denen an sich die Fähigkeit zur Einachsigkeit fehlt. *p*-Azoxyanisol, das etwa 5 Minuten auf 140° bis 145° erhitzt und dadurch etwas gebräunt war, gewinnt hierbei die Fähigkeit zur Einachsigkeit und auch zur Wirkung als einachsiger Infektor auf andere reine Präparate. An einigen Mischungen wurden gemeinsam mit dem bereits verstorbenen Erich Däumer Versuche gemacht, um zu ermitteln, wie gross die Mengen der Infektoren sein mögen, um zu wirken. Dabei zeigte sich, dass Präparate des oben genannten Äthoxybenzalamino-*α*-methylzimtesters von verschiedener Darstellung und Reinheit ganz verschiedene Wirkung haben; mit 0·7 Gewichtsteil Ester auf 100 Gewichtsteile Azoxyanisol gab es Präparate, die noch vortrefflich wirksam und andere, die ganz unwirksam waren. 100 Gewichtsteile reines *p*-Azoxyanisol wurden mit 1 Gewichtsteil *p*-Äthoxybenzoesäure, oder mit 1 bis 0·04 Gewichtsteil *p*-Äthoxybenzalamino-*α*-methylzimtsäure (0·02 bis 0·03 Gewichtsteile waren unwirksam), oder mit 1 bis 0·03 Gewichtsteile *p*-Amino-*α*-methylzimtsäure, oder mit 2 Gewichtsteilen *α*-Methylzimtsäure, oder mit 1 Gewichtsteil Anissäure aufgerichtet. Säuren waren wirksamer als die nahe verwandten Ester.

An die Stelle des *p*-Azoxyanisols können Dianisalcyclohexanon, Diäthoxybenzalcyclohexanon oder Mischungen beider treten, die alle in ihrer Schlierenphase nicht einachsig aufgerichtet werden, wohl aber mit den meisten der oben genannten Infektoren.

Ausser der hier beschriebenen inaktiven einachsigen Infektion, die zu kr.-fl. inaktiven einachsigen Schichten von positivem Charakter führt, gibt es eine zirkulare einachsige Infektion, die es gestattet, stark pleochroitische, zirkular polarisierende einachsige kr.-fl. Schichten von optisch negativem Charakter künstlich aus inaktivem, optisch positivem Material herzustellen[1]).

[1]) Vorländer und Janecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 697 (1913).

Gibt es eine inaktive, einachsige Infektion bei festen Kristallen? Gemeinsam mit Walter Zeh haben wir mehrere Versuche gemacht: Der Stearinsäuremethylester oder Cyclohexylester, die Fette und die freien gesättigten Säuren schienen geeignet zu sein, die Rolle des *p*-Azoxyanisols zu übernehmen, und als Infektoren standen mehrere der oben genannten, sich freiwillig aufrichtenden Präparate zur Verfügung. Es ergab sich, dass mit so kleinen Mengen der Infektoren wie bei den kristallinen Flüssigkeiten wenig auszurichten ist. Eine Mischung von 7·5 Gewichtsteilen norm. Butylstearinat und 100 Gewichtsteilen Methylstearinat gab kaum einen Schatten eines einachsigen Kreuzes im Konoskop; dagegen war die einachsig positive Aufrichtung bei 10 Gewichtsteilen Butyl- auf 100 Gewichtsteile Methylester sehr deutlich, am besten mit Deckglas und kurz nach dem Kristallisieren. Etwas besser schien sich Methylpalmitat durch Zusätze von norm. Butylstearinat aufrichten zu lassen. Schlechter zu sehen war die Erscheinung mit dem Cyclohexylstearinat, welches bis zu 20% Butylester brauchte, um Andeutungen von Aufrichtung zu geben; ebenso mit Stearinsäure bei Zugabe von 10 bis 30% Elaidinsäure. Die Fette liessen sich durch norm. Butylstearinat wenig beeinflussen; nur Tripalmitin lieferte eine verhältnismässig gut erkennbare einachsige Interferenzfigur positiven Charakters. Die Versuche, Butylstearinat oder Elaidinsäure durch Zugabe von Abietinsäure zirkular zu infizieren, blieben ohne Resultat; der Zusatz der Abietinsäure schien die einachsig inaktive Aufrichtung lediglich zu stören. Einen ähnlichen Erfolg hatte der Zusatz kleiner Mengen von Stearinsäure zu norm. Butylstearinat.

Allgemeine Ergebnisse.

Von D. Vorländer.

Ich bin nun in der Lage, die anisotropen Öle, die kristallinen Flüssigkeiten und die festen weichen Kristalle in Hinsicht auf ihre Doppelbrechung miteinander zu vergleichen; dazu muss ich etwas weiter zurückgreifen, um alte und neue Forschungsergebnisse miteinander zu verknüpfen.

I. Sämtliche amorphen Öle, die durch akzidentellen Zwang doppelbrechend geworden sind,

die anisotropen Öle,

sind positiv doppelbrechend mit Bezug auf die Zugrichtung des Zwanges (Stäbchendoppelbrechung). Dieses Verhalten gilt für alle molekular

einheitlichen amorphen Öle jeder beliebigen chemischen Zusammensetzung; die Doppelbrechung wird durch lineare Gestalt der Moleküle erhöht (Vorländer und R. Walter 1925).

II. Die Existenz der kristallinen Flüssigkeiten

(F. Reinitzer 1888; L. Gattermann 1889; Otto Lehmann 1889) erstreckt sich auf das Gesamtgebiet der organischen Chemie, ist aber beschränkt auf möglichst linear gestaltete Moleküle, welche sich parallel miteinander zu Molekülbündeln ordnen und damit die Doppelbrechung der kr. Flüssigkeiten verursachen können (Vorländer 1907). Die Doppelbrechung der letzteren ist von derselben Grössenordnung wie bei festen Kristallen (Dorn und Lohmann 1909) und kann etwa 100000mal grösser erscheinen als die der anisotropen Öle. Die Molekülbündel können sich mit ihren Längsachsen senkrecht oder horizontal zur Unterlage oder zur Oberfläche der kr.-fl. Schmelze ordnen, doch liegt hierin kein prinzipieller Gegensatz in der kristallinen Struktur, da eine und dieselbe kr.-fl. Phase senkrecht gegen ihre eigene Oberfläche, aber horizontal gegen eine Glasfläche orientiert sein kann (Anisalaminozimtsäureester, kr.-fl. II; Vorländer und R. Wilke 1906). Dass die Molekülbündel bei der einachsigen Aufrichtung senkrecht zur Unterlage bzw. zur Oberfläche der kr.-fl. Schmelze stehen, folgt aus dem gesamten optischen Verhalten solcher Schichten (Otto Lehmann 1904; Vorländer 1906). Eine sehr entfernt ähnliche Anordnung anisotroper Öle kommt möglicherweise bei zähflüssigen Substanzen in stark kapillarer Schicht, an den Rändern von Luftblasen u. a. zustande.

Alle optisch inaktiven und nicht oberflächenfarbigen einachsigen kr.-fl. Schichten haben positiven Charakter (Stäbchendoppelbrechung) und alle pleochroitischen, oberflächenfarbigen und stark optisch aktiven kristallinen Flüssigkeiten haben negativen Charakter der Doppelbrechung (Vorländer 1908; Vorländer und M. E. Huth 1911). Der Satz gleicht in seinem ersten Teil von der Stäbchendoppelbrechung auffallend dem für die anisotropen Öle ermittelten Gesetz; der negative Charakter der Doppelbrechung andererseits deutet auf Blättchenstruktur, auf lamellare Doppelbrechung hin (O. Wiener 1909).

Die Bildung der kristallinen Flüssigkeiten und der einachsigen Schichten erfolgt nicht dadurch, dass die stäbchenförmigen Moleküle sich in beliebig geformten Bündeln von innerhalb der Phase wechselnder Länge oder Bündelung parallel zueinander ordnen, sondern die Bündel haben für jede kr.-fl. Phase, wie die Kristallelementarteilchen bei festen Kristallen, eine ganz bestimmte Ordnung. Die Existenz

von individuell bestimmten, einachsigen Elementarteilchen im kr.-fl. Zustande wurde aus folgenden Tatsachen abgeleitet (Vorländer 1909 bis 1914)[1]:

1. Die Übergangspunkte zwischen kr.-fest, kr.-flüssig und amorph-flüssig entsprechen weitgehend den gewöhnlichen Schmelzpunkten kr.-fester Substanzen beim Übergang kr.-fest zu amorph-flüssig (Rudolf Schenck 1897 bis 1905)[2].

2. Kr.-fl. Substanzen können dimorph (F. M. Jaeger, Otto Lehmann 1906) und in mehreren polymorphen kr.-fl. Formen auftreten, die sich durch verschiedene Gestalt (Stäbchen, Schlieren, Nebel usw.), durch verschiedene Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung voneinander unterscheiden, und die sich genau so wie polymorphe kr.-feste Formen durch bestimmte Übergangspunkte oder Schmelzpunkte, sprunghafte Änderung der Doppelbrechung, der Zähigkeit, der Dielektrizitätskonstanten, des Wärmeinhalts und anderer Eigenschaften bei ihren Übergängen kennzeichnen lassen (Vorländer 1907; Dorn, B. Specht und Sulze 1908). Diese polymorphen Formen von einer und derselben kr.-fl. Substanz bewahren ihre Verschiedenheiten auch im einachsig aufgerichteten kr.-fl. Zustand.

3. Eine und dieselbe kr.-fl. Substanz von gegebener linear molekularer Struktur kann im aufgerichteten kr.-fl. Zustand einachsig dimorph in der Weise auftreten, dass die eine nicht pleochroitische und nicht oberflächenfarbige kr.-fl. Phase positiven Charakter, und dass die andere pleochroitische und stark zirkulare kr.-fl. Phase negativen Charakter der Doppelbrechung hat (Vorländer und M. E. Huth 1911).

4. Einige zirkularpolarisierende und oberflächenfarbige einachsige kr.-fl. Schichten haben ein Drehungsvermögen, das für Natriumlicht 8000- bis 12000 mal grösser ist als das der gleichen Substanz zukommende molekulare Drehungsvermögen im amorphen oder gelösten Zustande (Vorländer 1908; Dorn; Gerhard Vieth 1909 und Heinrich Franke 1912; W. Voigt und Felix Strumpf 1910).

5. Kristalline Flüssigkeiten verschiedener Substanzen, die einander chemisch nahe stehen, geben mischkristalline Schmelzen mit den für kr.-feste Mischkristalle charakteristischen Schmelzkurven (Rudolf Schenck; de Kock 1904; A. Prins 1909)[3].

6. Die kristallinen Flüssigkeiten haben die optischen Eigenschaften einachsiger Kristalle; Kennzeichen für bestimmte Lage irgendwelcher Nebenachsen sind kaum zutage getreten (Vorländer 1907 bis 1909).

Besonders die Befunde Nr. 2, Nr. 3 und Nr. 4 bilden unumstössliche Beweise für die Existenz von bestimmten flüssigen Elementarteilchen, die innerhalb jeder kr.-fl. Phase eine ziemlich stabile Ordnung haben müssen[4]. Als Grundformen der kr.-fl. Phasen sind in geo-

---

[1] Zusammenfassung in Physik. Zeitschr. **15**, 141 (1914).

[2] Zusammenfassung: „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle". Engelmann, Leipzig 1905.

[3] Ferner R. Walter 1925.

[4] Die Versuche E. Boses, die Ergebnisse meiner Arbeiten dahin zu deuten (1908 bis 1911), dass die Anisotropie im kr.-fl. Zustande von Schwärmen parallel gerichteter, stäbchenförmiger Moleküle innerhalb der amorphen Schmelze (besonders in der Nähe des Umwandlungspunktes → amorph-flüssig), also durch Gebilde von sehr variabler und ungeordneter Fassung, verursacht werden soll, haben sich in keiner Weise experi-

metrischer und optischer Hinsicht einachsige Rotationskörper anzusehen, in welchen die sehr kompliziert zusammengesetzten, doch möglichst stäbchenförmigen Moleküle mehr oder weniger frei drehbar um

mentell bewährt (Emulsionshypothese). Die in einigen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie verbreitete Angabe, dass die Theorie der Anisotropie der kristallinen Flüssigkeiten auf Grund parallel gerichteter Molekülstäbchen von Bose begründet oder von ihm mitbegründet sei, beruht auf einer Fälschung der Tatsachen und würde kaum im Sinne von Bose selber sein, wenn er noch am Leben wäre. Bose hat niemals Beweise dafür erbracht, dass die Moleküle stäbchenförmig, noch auch, dass sie parallel gerichtet sind, und auch der Gedanke, die Anisotropie durch solche Parallelrichtung zu erklären, rührt nicht von Bose her, denn das Streichholzpäckchen als Modell war schon vordem bekannt.

Die Ergebnisse meiner Arbeiten stehen in erfreulicher Übereinstimmung mit den jüngsten Beobachtungen, Messungen und Rechnungen von W. Kast (1924 und 1927) und von L. S. Ornstein (1924). Die Existenz der kr.-fl. Elementarteile wird bestätigt, und beim Azoxyanisol die Zahl der in einem Teilchen enthaltenen Moleküle auf 10000 geschätzt. Weniger erfreulich ist dagegen die Aufnahme einer neuen Nomenklatur in der physikalischen Literatur. Einem Vorschlage von M. G. Friedel folgend (1923), werden die altbekannten Schlierenphasen nematisch und meine Stäbchenphasen smektisch genannt, und nur diese zwei Formen sollen existieren. Ich kann das Vorgehen Friedels nicht anerkennen, einmal, da er jene Formen nicht entdeckt hat, und dann, weil eine strengere Zweiteilung aller kr.-fl. Formen in dieser Weise sicherlich nicht möglich ist. Die kristallinen Flüssigkeiten erhalten den neuen Namen mesomorphe Flüssigkeiten. Ich habe vor einigen Jahren begründet, warum die Bezeichnung „anisotrope Flüssigkeiten“ verfehlt ist, und habe die Bitte an die Herren Kollegen gerichtet, den kristallinen Flüssigkeiten endlich ihren wohl erworbenen Namen zu belassen [Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 516 (1919)]. Die Dinge existieren jetzt bald 40 Jahre, und es macht für jemanden, der ein Menschenalter damit gearbeitet hat, einen mehr als unwissenschaftlichen Eindruck, wenn nun plötzlich mit neuen Namen Entdeckungen gemacht werden sollen, als wenn die Welt jetzt erst anfinge. Die kristallinen Flüssigkeiten sind nirgends „mesomorph“, d. h. „halbgestaltig“ oder „von mittlerer Gestaltung“ mit ihrer einen Achse, sondern im Gegenteil Polymorphie, Polykristallinität und polygonale Formen blühen infolge der grösseren Ordnungs- und Bewegungsfreiheit der Moleküle, und die Vielgestaltigkeit übertrifft alles, was man an festen Kristallen bisher erlebt hat. Die kristallinen Flüssigkeiten stehen auch nicht „zwischen den amorphen Flüssigkeiten und den festen Kristallen“. Wo soll die Stellung „zwischen“ den beiden wohl sein? Wie soll eine oberflächenfarbige kristalline Flüssigkeit mit ihrem Drehungsvermögen von 12000° für eine 1 mm dicke Schicht den amorphen Flüssigkeiten nahe kommen? Wo ist die Schmelzkurve von flüssigen Mischkristallen bei einer amorphen Schmelze? Schliesslich muss die Registrierung von Tatsachen aus dem umfangreichen kr.-fl. Gebiet berücksichtigt werden; wenn jeder, der auf dem Gebiete zu arbeiten anfängt, neue Namen einführen wollte — nun, ich wünsche viel Vergnügen! — Otto Lehmann hat mit seiner Namengebung „kristallinisch flüssig“ im Jahre 1889 zweifellos den wesentlichen Inhalt der Erscheinungen richtig gekennzeichnet und ein Arbeitsprogramm geschaffen, das noch heute machtvoll nachwirkt. Man braucht der Publikationsmethodik Otto Lehmanns und seinen Gedankengängen nicht zuzustimmen — ich bin weit davon entfernt, dies zu tun — aber mit jener Namengebung hat er das Richtige getroffen. Und von Jahr zu Jahr sind die kristallinen Flüssigkeiten kristallähnlicher geworden!

ihre Längsachse in bestimmter Zahl aneinander gereiht und annähernd parallel der Hauptachse des Rotationskörpers angeordnet sein mögen. Die verschiedene Anordnung der Moleküle und die verschiedene Gestalt der Elementarteile (Volum, Länge, Durchmesser usw.) bedingen die Entstehung der verschiedenen polymorphen Formen. Wenn die Länge eines solchen Elementarteiles gross ist im Verhältnis zum Durchmesser, so entsteht Stäbchendoppelbrechung mit positivem Charakter, und wenn andererseits die Molekülstäbchen sich schraubengängig parallel zueinander verschieben, so dass der Durchmesser gross wird im Verhältnis zur Länge der Achse, so wirkt das Elementarteilchen optisch als Blättchen und es entsteht lamellare Doppelbrechung mit negativem Charakter. Damit lassen sich die beobachteten Erscheinungen der einachsigen und zirkularen Infektion gut deuten; auch die Tatsache wird verständlich, dass die oberflächenfarbigen und stark optisch aktiven kr.-fl. Schichten nur entstehen, wenn die Moleküle der Substanz ein asymmetrisches *C*-Atom enthalten und optisch aktiv wirken (Vorländer 1908).

Dass die Moleküle innerhalb der kr.-fl. Elementarteilchen eine grössere Beweglichkeit haben und wohl auch in grösserem Abstand voneinander angeordnet sind als in einachsigen hexagonalen und tetragonalen festen Kristallen, kann man aus der verhältnismässig sehr geringen Schmelzwärme der kristallinen Flüssigkeiten (Rudolf Schenck 1899) und aus den geringen Wärmetönungen bei den polymorphen Wandlungen (Vorländer und Kreis 1925, Thinius 1927) schliessen: Kr.-fl. Schlierenphasen ergaben im allgemeinen eine geringere Wärmetönung als kr.-fl. Stäbchenphasen, welche somit den festen Kristallen nicht nur geometrisch näher stehen (Vorländer 1906), sondern auch energetisch. Bei den beiden oberflächenfarbigen zirkularen kr.-fl. Phasen der Cholesterylkohlensäureester (Vorländer und Däumer 1912) ist die Wärmetönung beim Übergang der einen zur anderen Phase, obgleich dabei Oberflächenfarben und Doppelbrechung sich wesentlich ändern und die Zähigkeit innerhalb 1 bis 2 Temperaturgraden um das 45000-fache ansteigt, dann wieder fällt (Vorländer und Herbert Hempel 1927), doch so gering, dass sie von unseren bisher angewandten Messinstrumenten kaum verzeichnet wurde[1]).

III. Weiche feste Kristallmassen,

die sich unter kapillarem Zwang einachsig aufrichten, könnten eine Gestalt annehmen, welche den kr.-fl. einachsigen Formen ähnlich ist.

[1]) Die ausführlichere Veröffentlichung unserer sämtlichen Untersuchungen über die Polymorphie der kristallinen Flüssigkeiten steht noch bevor.

Aus unseren Versuchen glauben wir eine solche Ähnlichkeit wohl folgern zu können. Bei der Verzerrung der zweiachsigen festen Kristalle zu den einachsigen oder nahezu einachsigen Formen wird zwar eine Annäherung an das ursprünglich zweiachsige Raumgitter verbleiben, aber nach dem optischen Verhalten zu urteilen, sind die Elementarteile der aufgerichteten, weichen festen Kristallmassen wie bei den kristallinen Flüssigkeiten als einachsige oder nahezu einachsige Rotationskörper aufzufassen. Unsere wohl noch ergänzungsbedürftigen Versuche bringen immerhin den Beweis, dass die lineare, langgestreckte Gestalt der Moleküle hier wie dort für die Erscheinung wesentlich ist. Man erkennt an der Abnahme der Neigung zur Einachsigkeit bei allzu langen aliphatischen Molekülen die Übereinstimmung mit entsprechenden Vorgängen bei der Bildung der kristallinen Flüssigkeiten, wo in homologen Reihen die Moleküle mittlerer Länge begünstigt werden. Man erkennt an der Einachsigkeit bei der Elaidinsäure und Stearolsäure und an der Unfähigkeit zur Einachsigkeit bei der Starinsäure die auch für kr.-fl. Substanzen wichtigen Einflüsse der mehrfachen Bindungen. Auch die Wirkung der Verzweigung der Kette — die „Steuerwirkung" — ist bei den festen Kristallen vorhanden. Die Reihe der Ester der Palmitinsäure und Stearinsäure ist besonders charakteristisch, wenn man das Verhalten im Abbe-Refraktometer zum Vergleich benutzt, wo der kapillare Zwang zwischen den Prismenflächen ziemlich der gleiche ist. Da findet man, dass die Ester mit verzweigtem Alphyl, Isobutylstearinat und -palmitat, Isopropylstearinat und -palmitat viel unvollkommener aufgerichtet werden, als die isomeren normalen Butyl- und Propylester derselben Säuren. Dann wird die Aufrichtung sofort gestört, sobald man an die langen Säuren ein irgendwie umfangreicheres, nicht lineares Radikal heftet, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl usw. Auch für diese Erscheinung gibt es analoge Beispiele bei den kr.-fl. Substanzen, doch sind die festen Kristalle gegen solche Störungen weit empfindlicher als die kristallinen Flüssigkeiten. Berücksichtigt man, dass bei den festen Kristallen die dichtere Packung bestehen wird, die linearen Moleküle also nicht die freie Beweglichkeit haben, welche den Molekülen der kristallinen Flüssigkeiten zugeschrieben werden musste, so wird man den Unterschied begreiflich finden. Bemerkenswert ist ferner, dass die Aufrichtung der festen Kristalle niemals so rein und vollkommen ist wie bei den flüssigen Kristallmassen, denn in dem festen, dichter gefassten Raumgitter müssen sich die molekularen Nebenachsen innerhalb der ursprünglich zweiachsigen festen Elementarteile mehr bemerkbar machen als bei den kristallinen Flüssigkeiten mit ihrer weiteren

Packung, wo die einachsigen Moleküle so weit getrennt liegen, dass ihre Nebenachsenwirkung gegenüber der Längenentwicklung der molekularen Hauptachse ganz zurückzutreten vermag. Dem gleichen Bilde kann man entnehmen, warum die komplizierter linear gestalteten Substanzen, die aromatischen Verbindungen, wohl stark kr.-fl., aber im kr.-festen Zustand fast gar nicht einachsig aufgerichtet werden, und umgekehrt, warum gerade die einfacher linearen aliphatischen Moleküle im kr.-festen Zustande einachsig aufgerichtet werden, dieselben Moleküle aber nicht die kr.-fl. Formen erzeugen. Eine Sonderstellung nehmen hier nur die Alkalisalze der höheren Fettsäuren ein; doch haben diese auch sonst auf kr.-fl. Gebiete ihren eigenen Kopf („Salzfaktor“)[1]).

Dass die aufgerichteten einachsigen Schichten fester weicher Kristalle bisher ohne Ausnahme positiven Charakter der Doppelbrechung zeigen, ist gewiss kein Zufall. Die Substanzen wurden nicht danach ausgewählt. Man kann, wie bei den inaktiven kristallinen Flüssigkeiten eine Beziehung zwischen der linearen Gestalt der Moleküle und dem positiven Charakter der Doppelbrechung herauslesen und wird die festen einachsigen Kristallschichten mit negativer Doppelbrechung noch suchen müssen. Dass rückwärts eine zweiachsige Umgestaltung der einachsigen Schichten gerade bei den festen und nicht bei den flüssigen Kristallmassen vorkommt, bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Aber hier stösst man auf einen wichtigen und beim ersten Ansehen nicht zu deutenden Gegensatz zwischen festen und flüssigen Formen. Vor 18 Jahren kam ich zu dem Ergebnis, bei den kristallinen Flüssigkeiten seien die einachsigen Formen die primären, die zweiachsigen Verzerrungen die sekundären, und heute finde ich bei den festen Kristallen umgekehrt, die einachsigen Formen seien sekundär aus den zweiachsigen hervorgegangen. Man könnte meinen, dass der Widerspruch nicht so schwerwiegend ist, denn so ganz sicher wird man in der Beurteilung dessen, was primär, was sekundär geschieht, nicht sein können. Ich glaube eine Deutung der Widersprüche doch versuchen zu müssen:

Verfolgen wir unsere verschiedenen organischen Molekülstäbchen auf ihrem Wege zu den weichen festen aufgerichteten Kristallmassen und zu den flüssigen, gleichfalls aufgerichteten Schichten! Beide Moleküle werden beim Erstarren der amorphen Schmelze im Moment der kristallinen Ordnung erfasst von allen möglichen Einflüssen, die aus

[1]) Versuche zur Erklärung: Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 3133 (1910) und **58**, 118 (1925).

der Gestalt und der Natur der molekularen Baustoffe (Atome und Atomgruppen) resultieren. Bei den verhältnismässig einfacher zusammengesetzten, aliphatischen Molekülstäbchen ist die Länge nicht dominierend; alle verfügbaren Kraftlinien kommen zwischen den Molekülen alsbald nach allen Richtungen zur Äusserung und führen zu einem dichteren Zusammenhalt der Moleküle, zur möglichst dichten Packung und zum festen Kristallelementarteil niederer Symmetrie, zum zweiachsigen festen Kristall, den man sekundär einachsig gestalten kann, wenn er weich und dehnbar ist. Bei den komplizierter zusammengesetzten aromatischen Molekülstäbchen sind die Äusserungen der molekularen Nebenachsen von vornherein stärker zersplittert; die Länge wird vielleicht unter räumlicher und energetischer Mitwirkung der Benzolkerne zur Dominante, welcher eine Entwicklung des Elementarteiles in Richtung der Hauptachse, ein von der Temperatur abhängiger loserer Zusammenhalt der Moleküle in Richtung der Nebenachsen und die weitere Packung mit der höheren, einachsigen Symmetrie der Elementarteile folgen. Die Masse kann nun kr.-fl. anisotrop und streng einachsig aufgerichtet erscheinen. In dieser einachsigen kr.-fl. Fassung und Ordnung der Molekülstäbchen werden die Äusserungen der molekularen Nebenachsen zwar sehr gering, immerhin nicht völlig verschwunden sein und gelegentlich erkennbar werden durch Neigung zur zweiachsigen Verzerrung. Dann aber bei bestimmter tieferer Temperatur kommen die molekularen Nebenachsen in dem flüssigen Elementarteil stärker zur Geltung; die kristalline Flüssigkeit erstarrt zu festen Kristallen niederer Symmetrie; und diese festen Kristalle lassen sich, auch wenn sie weich und schmierig sind, nicht leicht einachsig aufrichten, denn jetzt sind die aromatischen Molekülstäbchen in dichter Packung in allen möglichen Richtungen viel fester miteinander verbunden als die einfacheren aliphatischen Molekülstäbchen. So kann es kommen, dass die flüssigen Kristalle primär einachsig und die festen Kristalle primär zweiachsig erscheinen. Man muss beachten, dass für den sprunghaften Charakter der Übergänge beim Schmelzen und Kristallisieren und bei polymorphen Wandlungen jegliche Deutung fehlt.

Der wesentliche Gegensatz zwischen flüssig- und festkristallinisch liegt in der weiteren und einachsigen Packung von Molekülstäbchen im flüssigen Zustand und in der dichteren Packung von Molekülen mannigfaltiger Gestalt im festen Zustand. Die Ordnung im kr.-fl. Zustand wird offenbar durch die Einachsigkeit der Moleküle bzw. der kristallinen Elementarteile aufrecht erhalten (vgl. die Achse in einem rotierenden Kreisel) und geht bei

anders gestalteten Molekülen viel leichter zum Chaos der Amorphie oder zur Ordnung im kr.-festen Raumgitter über[1]).

Der Sprung zwischen den Brechungsindizes beim Übergang der weichen festen Kristalle zur isotropen Schmelze hat bei allen den oben untersuchten Substanzen die folgende Richtung (schematisch):

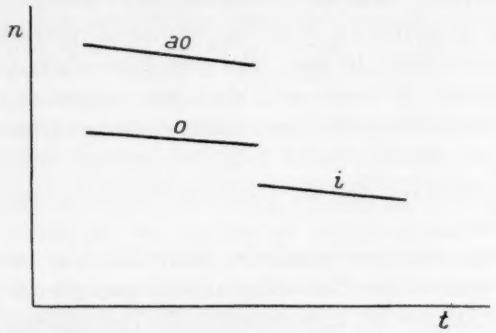


Fig. 1.

Dagegen liegen bei einigen kr.-fl. einachsigen Estern nach den Messungen von Dorn und Lohmann die Werte für n_i zwischen denen für n_o n_{ao}:

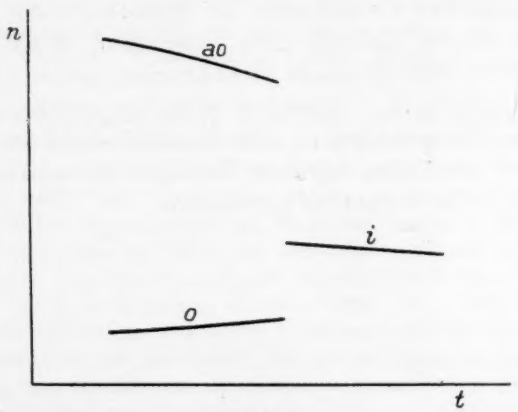


Fig. 2.

Ich kann für solche Unterschiede keine molekular-energetischen Beziehungen finden. Unter den kr.-fl. Substanzen ergaben sich auch bei den Alkalisalzen der Fettsäuren nach L. Oberländer (1914) und

[1]) Der anfängliche Widerspruch des Herrn P. Groth gegen die Existenz molekularer Raumgitter dürfte wohl in den letzten Jahren an Bedeutung verloren haben.

bei den Thallosalzen nach R. Walter (1926) dieselben Sprünge in den Kurven der Brechungsindizes, wie sie hier bei den weichen festen Kristallen gefunden wurden. —

Die Mängel der vorstehenden Untersuchung sind mir bekannt: Der unterschiedliche Grad der grösseren oder geringeren Neigung zur einachsigen Aufrichtung lässt sich in Zahlen nicht bezeichnen, und für die Begriffe weich, geschmeidig, bröcklig, schmierig, plastisch, u. a. fehlen jegliche zahlenmässigen Belege. Bei den Versuchen, diesen Begriffen näher zu kommen, ist man auf Methoden angewiesen, die für die technische Metallprüfung oder Lackuntersuchung vorgeschlagen wurden. Für Arbeiten mit weichen festen Kristallen und mit unseren kristallinen Harzen und Lacken konnten wir einstweilen keine geeigneten Methoden ausfindig machen.

Dem Mangel an experimenteller Methodik wird sobald nicht abzuhelfen sein, denn unsere Kristallographen (wenigstens in Deutschland) zergliedern infolge der fast ausschliesslichen Verknüpfung ihrer Wissenschaft mit der Mineralogie zwar die Gesteine und die Mineralien bis in die kleinsten Kleinigkeiten, aber den weichen festen Kristallen organischer Verbindungen — geschweige denn den kristallinen Flüssigkeiten — haben sie sich kaum zugewendet. Und doch sind die weichen Kristalle organischer Verbindungen die Wohnräume des Lebens. Ohne weiche Kristalle und Kolloide keine Lebewesen. Wenn beispielsweise die gewöhnlichen Fette sich nicht leicht einachsig ordnen unter kapillarem Zwang, das Lanolin aber vorzüglich einachsig geordnet sein kann, so werden diese Eigenschaften für den Kreislauf der Fette in der Natur bedeutungsvoll sein. Das kapillare Verhalten der weichen kristallinen Eiweissstoffe ist noch gänzlich unerforscht.

Bücherschau.

Fortschritte der Kautschuktechnologie von Dr. F. Kirchhof. Technische Fortschrittsberichte, Band 13. Theodor Steinkopff, Dresden 1927. Geb. M. 13.50.

Das Buch stellt einen zusammenfassenden Bericht über die neuesten Ergebnisse der Forschung und Technik im Gebiete des Kautschuks dar. Es handelt sich also nicht um eine vollständige Technologie, sondern es wird einige Sachkenntnis aus den bekannten früheren Darstellungen vorausgesetzt. Doch ist das nicht viel. Ein Wirtschaftsbericht leitet ein. Dann folgen die einzelnen Kapitel: Latex, Aufbereitungsmethoden, Rohgummiverarbeitung, Zusatzstoffe, Sole und Quellmittel, Vulkanisation, Beschleuniger, Regenerate, synthetische Produkte, neue Verwendungsgebiete, mechanisch-technologische Kautschukprüfung. Im einzelnen noch weiter zu berichten erscheint mir nicht nötig. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Verfasser sich erfolgreich bemüht hat, allen Seiten der Forschung gerecht zu werden. Natürlich schliesst das nicht aus, dass mancher, der in den letzten Jahren auf diesem Gebiete mitgearbeitet hat, hinsichtlich der Bedeutung der einzelnen Untersuchungen in verschiedenen Fällen anderer Meinung sein wird als der Verfasser. Die Register hätten sorgfältiger bearbeitet werden können, und ausserdem dürfte es sich empfehlen, Arbeiten unter dem Namen zu erwähnen, der bei der Publikation angegeben ist.

Das Buch kann dem empfohlen werden, der sich rasch einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Kautschukfragen verschaffen will. *M. Kröger.*

Tabulae Biologicae, herausgegeben von Carl Oppenheimer und Ludwig Pincussen, Band 4, 829 Seiten. W. Junk, Berlin W 1927. Band 1—4, brosch. M. 250.—, geb. M. 270.—.

Mit erfreulicher Schnelligkeit ist der 4. Band der Tabulae Biologicae, der durch sein ausführliches Sachregister erst eine volle Ausnutzung des grossartigen Werkes ermöglicht, den übrigen drei an dieser Stelle angezeigten gefolgt. Der Band bringt auf mehr als 100 Seiten ausführliche Tabellen über die Cromosomenzahlen bei Pflanzen und Tieren, sodann Daten zur Vererbungslehre und Entwicklungsmechanik, Übersichten über Vorkommen und Bedingungen von Taxien und Tropismen bei Pflanzen und Tieren sowie über den Farbsinn der Tiere; weitere Abschnitte behandeln die Einflüsse auf die Protoplasmabewegung und die Fortbewegung einzelner Zellen, die photodynamischen Erscheinungen und die Vitalfärbung; den Schluss bildet eine Sammlung von physikalischen und chemischen Daten über das Meerwasser. Das darauf folgende Sachregister umfasst mehr als 200 Seiten und erweckt beim Durchblättern von neuem den grössten Respekt vor dieser Schöpfung eines ausserordentlich nützlichen Werkes. Man kann den Herausgebern nur rückhaltslos danken. Allerdings ist dies auch ein Werk, das durch naturgemässe Fortentwicklung einer beinahe täglichen Umformung an dieser oder jener Stelle bedarf und dazu auch der Ergänzung, da bei der raschen Neuschöpfung des Werkes begreiflicherweise Lücken übrig geblieben sind. Die Herausgeber beabsichtigen deshalb Supplementbände herauszugeben, und für deren Gelingen kann man ihren Wunsch nur doppelt unterstreichen, ihnen durch Vorschläge und Kritik zu helfen. Jedenfalls können wir uns aber jetzt schon eines einzigartigen ungemein brauchbaren neuen Hilfsmittels der Forschung erfreuen. *R. Höber.*

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, 1. Hälfte, Heft 2, Lieferung 234. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 10.–.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, 1. Hälfte, Heft 3, Lieferung 237. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.) M. 12.–.

Abegg, Dr. R., Auerbach, Dr. Fr., Koppel, Dr. I., Handbuch der anorganischen Chemie, IV. Band, erste Abteilung, erste Hälfte. (S. Hirzel, Leipzig.) Brosch. M. 60.—, geb. M. 64.—.

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories, Band 10.

Boegehold, H., Geometrische Optik (Sammlung Borntraeger, Band 11). (Gebrüder Borntraeger, Berlin.) Geb. M. 13.50.

Brownsche Bewegung und nichtflüssige disperse Systeme. I. Ärosole, II. feste disperse Systeme (Sonderheft der Kolloidzeitschrift, Bd. XLII, Heft 3). (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 6.—.

Doelter und Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Band IV/10, Bogen 31 bis 40. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 8.—.

Formanek, J. und Knop, J., Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Teil, 4. Lieferung. (Julius Springer, Berlin.) Kart. M. 39.–.

Gilbert Newton Lewis und Merle Randall, Thermodynamik. Übersetzt von Otto Redlich. (Julius Springer, Wien.)

Greinacher, Dr. H., Die Verwertung der freien Elektronen. (Paul Haupt, Bern.) Brosch. M. 1.80.

Hauser, Ernst A., Latex, sein Vorkommen, seine Gewinnung, Eigenschaften, sowie technische Verwendung. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 16.—, geb. M. 17.50.

Lecomte du Noüy, P., Surface Equilibria of biological and organic Colloids. (Book Deparment The Chemical Catalog Company, Inc., New York.)

Lessheim, Hans und Samuel, Rudolf, Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome (Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Band 19, Heft 1). M. 6.40.

Ostwald, Wo., Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 9. und 10. Auflage. (Theodor Steinkopff, Dresden.) M. 12.—.

Schaffer, Dr. Clemens, Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauss und Christian Ludwig Gerlin. (Otto Elsner, Verlagsgesellschaft m. b. H., Berlin.) Brosch. M. 35.–, geb. M. 40.—.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Fig. 1

Äthylstearinat (+ Nikols). Freiwillige einachsige Aufrichtung

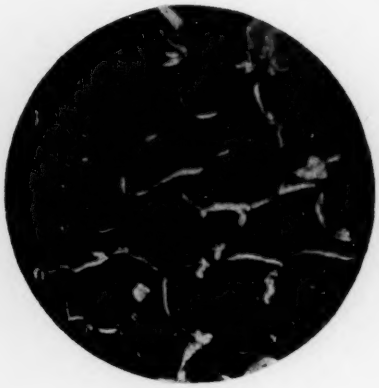


Fig. 2

n-Butylstearinat (+ Nikols). Freiwillige einachsige Aufrichtung

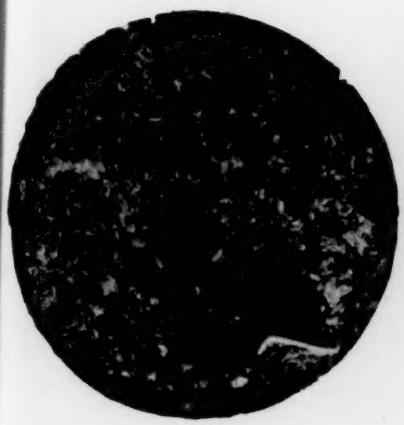


Fig. 3

Benzylpalmitat (+ Nikols). Erzwungene einachsige Aufrichtung

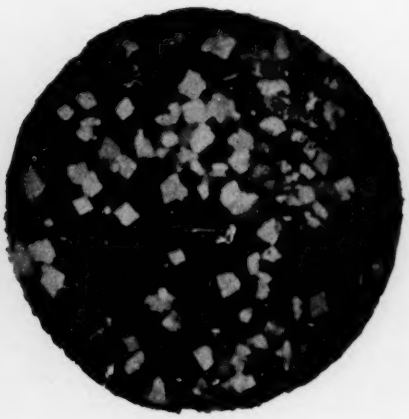


Fig. 4

n-Propylstearinat (+ Nikols). Zweiachsige Umgestaltung der einachsig aufgerichteten Kristallmasse